



Etude de la fraction carbonée de l'aérosol atmosphérique à Chamonix et St Jean de Maurienne : évolutions saisonnnières, sources et caractéristiques chimiques

Gilles Aymoz

► To cite this version:

Gilles Aymoz. Etude de la fraction carbonée de l'aérosol atmosphérique à Chamonix et St Jean de Maurienne : évolutions saisonnières, sources et caractéristiques chimiques. Océan, Atmosphère. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT : . tel-00008918

HAL Id: tel-00008918

<https://theses.hal.science/tel-00008918>

Submitted on 1 Apr 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT
UMR5183**

Centre National de la Recherche Scientifique

Université Joseph Fourier

54, rue Molière – Domaine Universitaire

BP 96 – 38402 – Saint Martin d'Hères Cedex (France)

**Etude de la fraction carbonée de l'aérosol atmosphérique à
Chamonix et St Jean de Maurienne : évolutions saisonnières,
sources et caractéristiques chimiques.**

Gilles AYZOZ

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier (Grenoble 1)

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

Thèse soutenue le 11 mars 2005

Composition du jury :

Mme. Anne-Marie Boullier	Présidente
Mme Hélène Cachier	Rapporteur
M. Paolo Laj	Rapporteur
Mme. Pascale Ebner	Examineur
M. Michel Legrand	Co-directeur de Thèse
M. Jean-Luc Jaffrezo	Co-directeur de Thèse

ETUDE DE LA FRACTION CARBONÉE DE
L'AÉROSOL ATMOSPHERIQUE A CHAMONIX ET
ST JEAN DE MAURIENNE :

EVOLUTIONS SAISONNIÈRES, SOURCES ET
CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES.

AVANT PROPOS

Une thèse commence assez inévitablement par des remerciements. Un petit espace personnel de liberté, de souvenirs, et même de sincérité. Alors avant de saluer ceux que j'ai cotoyés au cours de ces quelques années, il m'est difficile de ne pas avoir quelques mots des têtes raides et une pensée pour guillaume, "de ceux qui sont partis, du creux de notre vie"...

Merci aux membres du jury qui auront eu l'amabilité de se déplacer, mais surtout de lire le manuscrit, quelque fois de le relire, pour finalement le juger. C'est aussi en pensant à vous que j'ai limité le nombre de pages. Je remercie donc très sincèrement Anne-Marie Boullier pour avoir présidé ce jury, Hélène Cachier pour avoir rapporté (et pour les nombreux encouragements), et Pascal Ebner pour avoir accepté d'examiner...

Une pensée particulière pour Paolo Laj : Paolo, tu pourrais probablement tapisser ta chambre avec les remerciements que tu collectes régulièrement de la part de tes adeptes. Je ne te conseille toutefois pas de le faire, mais plutôt de rester aussi simple, disponible et humain que tu l'es.

Une autre pensée particulière pour Michel Legrand, qui a accepté d'être directeur officiel de cette thèse. Merci pour cela, et aussi (et surtout ?) pour le programme "241"...

Evidemment, il serait difficile de ne pas accorder un paragraphe à celui qui, selon son propre vocabulaire, a cadré mon travail, et m'a permis de travailler sur un sujet aussi passionnant. Ah ! Jean-Luc, que dire, à part que j'ai vraiment beaucoup appris avec toi... A tourner et retourner le déroulement de ces années, à essayer d'en tirer le principal, je dirai que c'est probablement par tes capacités à critiquer mon travail que tu m'auras le plus fait progresser sur le plan personnel.

Une mention spéciale pour Willy Maenhaut, qui nous a accueillie à Gand. J'ai apprécié ta rigueur, ta gentillesse et ta disponibilité. Prends soin de toi !

La somme de travail de terrain, d'analyses et de rédaction de rapports réalisée pendant la durée de cette thèse n'est évidemment pas le fruit de l'unique travail de Jean-Luc et moi, et nous avons usé, et abusé (?), de stagiaires d'origines diverses. Alors en vrac, Cécile, Sandrine (Sandy, comment va ton grand-père ?), Juliette, Sylvie, Sylvain, Hélène, Julie, Delphine, Papa-Pyrex, Michael, Charles, Claire et Claire... je suis sûr d'en oublier, mais que de bons moments, entre les heures en salle blanche, en Belgique (?), ou devant la Verte au col des Montets... Et puis, il y a les autres gens du Team POVA, et tous les autres gens, du labo ou pas, ressemblant aux passantes de

Brassens... Difficile de citer tout le monde, entre aurelie colomb, le père goriaux, les gens du labo (le père possenti, sophie, cricri, manou, florent, éric, et pis susi et christian pour les sorties vers les glaciers et vallot), les air-apsiens (polo, seb, hervé et leur grand schtroumf didier), les clermontois laborieux du LaMP avec qui j'ai bu un coup ou plus ou mangé les pasta de Julia... Ca fait une longue phrase, un bon paquet de bons moments, de bons souvenirs, et d'amitiés sincères ! A tous, bon vent !

Et pis Jacques, trois ans dans ton bureau, un régal de bonne humeur et de mauvaise foi, toi qui a aussi supporté les "ça bosse dur, aymoz ?" presque tous les matins... Alors merci à toi de m'avoir accepté et supporté ! Je passerai de temps en temps te faire un p'tit "coucou" !!!

Et puis, il y a les intermittents de la recherche, ceux qu'étaient la quand on est arrivé, nico, olive, bernie et aurelien. Les deux premiers ont bien réussi dans la vie, chapeau. Les deux autres tâtonnent encore : l'un trouvera un jour (j'en suis sur) des morilles, l'autre, par contre, ne reconnaîtra sans doute jamais le pic noir de la pie grièche femelle. Et y'a ceux de ma génération : le beau Paolo, la belle sophie, et, heu, durand et sa bagnole. Gael, si tu m'entends, laisse tout tomber, il est encore temps... Et pis les jeunes, pleins de vie, pas encore tout à fait pressés : je ne cite que laura, arnaud, fabien, nico, anne-sophie, kristof, pierrot, latiatia, helene, et martin, qu'en dit pas plus mais qu'en pense pas moins... Ouf ! A tous, une bise amicale (et plus si affinités, enfin, vous me connaissez...), en espérant (c'est probable) que nos routes se croisent à nouveau de temps en temps.

Et puis il y a ceux qu'on a envie de remercier parce que c'est comme ça, parce qu'ils m'ont apporté beaucoup de joie au cours de ces dernières années. Il y a l'équipée sauvage et pas réglementaire de l'étendard, avec ses restes pas toujours frais de polaires : Bruno, Olive, et le Blood. Et puis le père Marchand, philosophe des bas quartiers de la ville. Et Vince, l'unique, toujours là, le cœur sur la main, un verre dans l'autre...

Presque pour finir, une pensée émue pour mes parents, qui m'ont laissé faire les études que je voulais, et qui m'ont toujours soutenu. Merci Claude, aussi, d'être simplement là...

Et pis nath, et notre p'tit bout : j'espère qu'à nous deux, on te permettra de grandir dans la joie, et loin des automobiles...

RESUME

Les aérosols atmosphériques jouent un rôle important dans le système climatique de la terre. Ils sont aussi à l'origine de certains problèmes de pollution atmosphérique en zone urbaine. Toutefois, leur influence sur le changement climatique global, de même que leur propriétés chimiques en zone urbaine, sont encore très mal connues. L'une des principales raisons à cela est que l'un des constituants majeurs de cet aérosol, la matière carbonée, est à ce jour très peu renseignée. Ce travail s'inscrit donc dans la problématique d'une meilleure connaissance de la matière carbonée particulaire.

Cette étude présente des résultats de mesures de matière carbonée (OC et EC) contenue dans l'aérosol (PM_{10}), et réalisées dans le cadre du programme POVA, entre février 2001 et juin 2003 à Chamonix et St Jean de Maurienne (Alpes françaises). Cette série constitue l'une des premières de ce type pour des sites de fond de vallées alpines, caractérisés par des émissions localisées en fond de vallées et de fortes inversions de température en hiver, limitant la dispersion des polluants. Le programme POVA, axé sur l'étude de la pollution atmosphérique dans ces vallées, a été proposé suite à la fermeture du tunnel du Mont-Blanc, en 1999. L'un des principaux objectifs était d'établir les sources de pollution par les particules, en particulier la part due au trafic poids lourds international.

Nous avons pu établir que, sur les deux sites et alors que le trafic poids lourds international n'était pas rétabli en vallée de Chamonix, cette source représentait environ un tiers de la masse des particules observées, et était à l'origine d'une plus faible fraction de la masse de matière carbonée. Le caractère extrêmement primaire de la matière carbonée est une spécificité remarquable de notre site. La source de matière carbonée constituée par les véhicules légers n'a pas pu être étudiée. Il apparaît par contre que les combustions de biomasse (probablement les feux de cheminées) jouent un rôle important, et accru en cas de faibles températures, sur les niveaux de pollution par les particules. Enfin, l'impact potentiel de la condensation de matière semi-volatile aux faibles températures reste une hypothèse à tester.

Sur le plan plus général de l'étude de la matière organique, il apparaît plusieurs résultats :

1. Le facteur de conversion de masse de carbone organique à masse de matière organique est sans doute très variable pour un site donné (en particulier, sa variabilité est probablement largement supérieure à 0,2).
2. Les hypothèses généralement admises pour le calcul de la fraction secondaire de OC se sont révélées fausses dans le cas de notre étude, et la méthode semble dans le cas générale très incertaine.
3. La fraction soluble de OC (WSOC) est très importante sur nos sites, et la source primaire de combustion de biomasse est une source primaire importante. Ce résultat est en désaccord avec l'hypothèse générale que WSOC est secondaire.

ABSTRACT

The atmospheric aerosols play an important role in the earth climatic system. They are also at the origin of air pollution problems in urban areas. However, their influence on the global climatic change, as well as their chemical properties in urban zone, is still very poorly known. One of the main reasons to that is the lack of information on one of the major components of aerosol, the carbonaceous matter. This work focuses on a better knowledge of this particulate carbonaceous matter.

This study presents measurements of carbonaceous matter (OC and EC) in aerosol (PM₁₀) performed within the framework of the program POVA, between February 2001 and June 2003 in Chamonix and St Jean de Maurienne (French Alps). This series represents one of the first of this type for basic sites of alpine valleys, characterized by emissions located in the bottom of the valleys and strong temperature inversions in winter, limiting the dispersion of pollutants. The POVA program, centred on the study of air pollution in these valleys, was proposed following the closing of the “Tunnel du Mont Blanc”, in 1999. One of the main objectives was to evaluate the sources of pollution by particles, in particular the share due to the international heavy duty traffic.

We could establish that, on the two sites and while the international heavy duty traffic was not restored in the Chamonix Valley, this source represented approximately a third of the observed mass of particles, and was at the origin of a weaker fraction of the carbonaceous matter mass. The extremely primary character of the carbonaceous matter is a remarkable specificity of our sites. The source of carbonaceous matter represented by light vehicles emissions could not be studied. Then, it appears that combustion of biomass (probably from fireplaces) plays an important role, increased in the case of low temperatures, on the levels of pollution by particles. Lastly, the potential impact of the semi-volatile matter condensation at the low temperatures remains an assumption to be tested. On a more general point of view, several results can be pointed out concerning the organic matter :

1. The conversion factor of organic carbon mass to organic matter mass is undoubtedly very variable for a given site (in particular, its variability is probably largely higher than 0,2).
2. The generally allowed assumptions for the calculation of the secondary fraction of OC appeared false in the case of our study, and the method seems in the general case very dubious.
3. The soluble fraction of OC is very important on our sites. The primary source of biomass combustions is an important primary source of WSOC. This result is in disagreement with the general assumption that WSOC is mostly with a secondary origin.

SOMMAIRE

RESUME.....	9
ABSTRACT	11
GLOSSAIRE.....	19
INTRODUCTION	21
INTRODUCTION	23
CHAPITRE I . PROBLEMATIQUE GENERALE ET BIBLIOGRAPHIE : AEROSOL ET MATIERE CARBONEE DANS L'AEROSOL	29
I.1 . L'aérosol atmosphérique.....	29
I.1.1 . Sources d'aérosols	30
I.1.2 . Caractéristiques physiques et dépôt.....	30
I.1.3 . Caractéristiques chimiques	33
I.2 . La matière carbonée dans l'aérosol.....	36
I.2.1 . Carbone organique et élémentaire : définitions	37
I.2.2 . Mesure de EC et OC dans l'aérosol.....	39
I.2.3 . Carbone organique et élémentaire : sources et émissions globales	49
I.2.4 . Carbone organique et élémentaire : concentrations atmosphériques.....	60
I.2.5 . OC primaire et secondaire	65
I.2.6 . Fraction soluble de OC	70
I.2.7 . Acides dicarboxyliques.....	73
I.3 . Enjeux de l'étude des aérosols et de la matière carbonée contenue dans les aérosols	77
I.3.1 . Impacts sanitaires et actions des pouvoirs publics.....	78
I.3.2 . Impacts climatologiques	81
I.3.3 . Conclusion	83
CHAPITRE II . CADRE DE L'ETUDE ET OBJECTIFS	89
II.1 . Cadre de l'étude : POVA	89

II.1.1 . Objectifs généraux du programme POVA.....	91
II.1.2 . Méthodologie générale de POVA.....	91
II.1.3 . Implication et objectifs du LGGE dans POVA	92
II.2 . Caractéristiques dynamiques des vallées	94
II.2.1 . Les brises de pente et de vallée	94
II.2.2 . Phénomènes d'inversions thermiques	96
II.3 . Caractéristiques physiques, démographiques, économiques et infrastructures routières principales des vallées étudiées	98
II.3.1 . Vallée de la Maurienne.....	99
II.3.2 . Vallée de Chamonix	100
II.4 . Trafic routier dans les vallées alpines et impact de la fermeture du tunnel du Mont-Blanc	100
II.4.1 . Problématique générale	100
II.4.2 . Cas des vallées de la Maurienne et de Chamonix : impact de la fermeture du tunnel du Mont Blanc sur le trafic des poids lourds.....	102
II.4.3 . Trafic dans les vallées pendant l'étude POVA.....	103
II.5 . Objectifs de ce travail.....	106
CHAPITRE III . METHODOLOGIE	111
III.1 . Sites de mesure.....	111
III.2 . Protocoles d'échantillonnage et séries collectées.....	112
III.2.1 . Echantillonnage de l'aérosol	113
III.2.2 . Séries collectées	115
III.3 . Analyses	115
III.3.1 . Analyse de la matière carbonée (EC et OC)	115
III.3.2 . Analyse des espèces ioniques.....	116
III.3.3 . Analyse du carbone organique soluble.....	116
III.4 . Nombre d'échantillons analysés et limites de détection	116
III.4.1 . Nombre d'échantillons analysés	116
III.4.2 . Limites de détection et blancs	117
III.5 . Conclusion	118
CHAPITRE IV . BASE DE DONNEES ET EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN PM₁₀	123

IV.1 . Description de la base de données (hors PM₁₀)	123
IV.1.1 . Données météorologiques	123
IV.1.2 . Polluants mesurés par l'AIR-APS, hors PM ₁₀	126
IV.1.3 . Trafic : caractéristiques	130

IV.2 . PM₁₀ : Concentrations et évolutions durant le suivi continu	132
IV.2.1 . Introduction.....	132
IV.2.2 . Validité des mesures de PM ₁₀	133
IV.2.3 . Aspects régionaux et locaux	135
IV.2.4 . Caractéristiques des PM ₁₀ sur l'ensemble du suivi continu, évolutions saisonnière	137
IV.2.5 . Liens entre variations des PM ₁₀ et paramètres météorologiques	141
IV.2.6 . Relations entre PM ₁₀ et NO et NO ₂	146
IV.2.7 . Impact du trafic	147

IV.3 . Synthèse.....	153
-----------------------------	------------

CHAPITRE V . ETUDE DE L'EVOLUTION ANNUELLE DES CONCENTRATIONS EN EC ET OC	159
--	------------

V.1 . Caractéristiques générales des concentrations en EC et OC.....	159
V.1.1 . Caractéristiques générales des concentrations en OC et EC	159
V.1.2 . Evolution saisonnière des concentrations en EC et OC	165
V.1.3 . Evolutions journalières des concentrations en EC, OC et du rapport EC/OC	168

V.2 . Impact des paramètres météorologiques sur les concentrations en EC et OC	172
V.2.1 . Relation avec les températures	172
V.2.2 . Relation avec la force du vent	177
V.2.3 . Relation avec la pluviométrie.....	179

V.3 Etude des sources de EC et OC	180
V.3.1 . Evolution des concentrations en EC et OC en fonction de NO, NO ₂	180
V.3.2 . Evolution des concentrations en EC et OC en fonction de l'ozone	183
V.3.3 . Evolution des concentrations en EC et OC en fonction du trafic.....	184
V.3.4 . Evolution des concentrations en EC et OC en fonction de K ⁺	185

V.4 . Synthèse	192
-----------------------------	------------

CHAPITRE VI . CARACTERISATION DE OC	199
--	------------

VI.1 . Facteur de conversion OC-OM.....	199
--	------------

VI.1.1 . Bilan de masse des PM10	199
VI.1.2 . Fraction crustale	202
VI.1.3 . Estimation de OM	203
VI.1.4 . Conclusion	204
VI.2 . Acides dicarboxyliques	205
VI.2.1 . Caractéristiques générales	205
VI.2.2 . Evolution saisonnière, influence des paramètres météorologiques	206
VI.2.3 . Lien avec le trafic	209
VI.2.4 . Lien avec le potassium soluble	210
VI.2.5 . Relation entre les deux sites	211
VI.2.6 . Lien avec OC	212
VI.3 . Fraction secondaire de OC	213
VI.3.1 . Calcul de OC secondaire	214
VI.3.2 . Caractéristiques générales des concentrations en OC secondaire	215
VI.3.3 . Conclusion	218
VI.4 . Fraction soluble de OC	219
VI.4.1 . Caractéristiques générales des concentrations en OC soluble	219
VI.4.2 . Facteur d'évolution de OC soluble	222
VI.5 . Synthèse	225
CONCLUSION GENERALE	231
BIBLIOGRAPHIE	239
ANNEXE A : TECHNIQUES D'ANALYSE	259
A.1 . Analyse de la matière carbonée (EC et OC)	259
A.1.1 . Description de la technique	259
A.1.2 . Paramètres techniques de l'analyseur et comparaison des données obtenues sur les analyseurs de Gant et Grenoble	261
A.2 . Analyse des espèces ioniques	263
A.2.1 . Extraction des filtres	264
A.2.2 . Analyse par chromatographie ionique	264
A.3 . Analyse du carbone organique soluble	266
A.3.1 . Différentes techniques d'analyse du OC soluble	267
A.3.2 . Méthode utilisée au LGGE	268

A.3.2.1 . Description	268
A.3.2.2 . Les réactifs	269
A.3.2.3 . Tests effectués	270
A.3.3 . Mode opératoire et étalonnage	272
A.3.3.1 . Etalonnage	272

ANNEXE B. ARTICLE :	
EVOLUTION OF ORGANIC AND INORGANIC COMPONENTS OF AEROSOL DURING A SAHARAN DUST EPISODE OBSERVED IN THE FRENCH ALPS	275

GLOSSAIRE

Air APS	Air de l'Ain et des Pays de Savoie
AOS	Aérosol organique secondaire
BC	Black carbon
CC	Carbonate Carbon
CCN	Cloud Condensation Nuclei
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution atmosphérique
COSV	Composés organiques semi-volatils
COV	Composés organiques volatils
DJF	Décembre Janvier Février
EC	Elemental carbon
FV	Face velocity
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HULIS	Humic Like Substances
IC	Ionic Chromatography
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
JJA	Juin Juillet Août
MAM	Mars Avril Mai
MOP	Matière organique particulaire
OC	Organic carbon
OM	Organic matter
PL	Poids lourds
PM	Particulate matter
POI	Période d'observation intensive
POVA	Pollution des vallées alpines
ROG	Reactive organic gas
RR	Précipitations
SC	Suivi continu
SON	Septembre Octobre Novembre
TC	Total Carbon
TEOM	Tapered element oscillating microbalance
TV	Tous véhicules
VL	Véhicules légers
VOTALP	Vertical Ozone Transport in the Alps
WIOSC	Water insoluble organic carbon
WOSC	Water soluble organic carbon

INTRODUCTION

INTRODUCTION

" Notre maison brûle et nous regardons ailleurs. La nature, mutilée, surexploitée, ne parvient plus à se reconstituer et nous refusons de l'admettre. L'humanité souffre. Elle souffre de mal-développement, au nord comme au sud, et nous sommes indifférents. La terre et l'humanité sont en péril et nous en sommes tous responsables."

C'est par ces mots que Mr Jacques Chirac, le 2 septembre 2002 à Johannesburg devant l'assemblée plénière du Sommet mondial du développement durable, commençait son discours. Le chef d'état dressait dans la suite de son allocution un tableau peu réjouissant de l'état de la planète, reconnaissant les torts de certains et la responsabilité de tous. Si l'on peut discuter longtemps de l'utilité des différents sommets de la Terre, des effets potentiels des accords de Kyoto, et plus généralement des politiques de défense ou respect de l'environnement, ce discours semble au moins montrer que certains de nos "responsables" sont conscients que l'activité humaine est à l'origine de l'état de la planète.

Une influence néfaste de l'homme sur son environnement s'appelle "pollution". Pollution des eaux, des sols, de l'atmosphère... bien des domaines où la connaissance des mécanismes engendrant la pollution montrent encore de nombreuses lacunes et de grandes incertitudes. Cette connaissance est pourtant essentielle pour lutter efficacement contre ces pollutions. Dans ce cadre, le travail entrepris ici concerne, en première approximation, l'étude de quelques caractéristiques de l'air que nous respirons. Nous sommes donc dans l'atmosphère...

L'atmosphère est un réservoir de gaz et de particules, solides et liquides. Ce réservoir est à l'interface entre l'espace, d'où provient la lumière du soleil, et la surface du globe. Pour les espèces vivant sur Terre, l'atmosphère joue plusieurs rôles absolument cruciaux pour leur survie : régulation de la température de surface, effet de serre, filtration des rayons UV du soleil, formation des précipitations, respiration... Comprendre l'ensemble des mécanismes entrant en jeu dans le système atmosphérique devient alors fondamental pour prévoir l'avenir de ceux qui en dépendent. Prévoir cet avenir est aussi un enjeu crucial dans la mesure où, on l'a vu, il est désormais acquis que l'homme influence de manière conséquente ces mécanismes, essentiellement par la modification de la composition chimique de l'atmosphère. Le caractère extrêmement complexe du fonctionnement de l'atmosphère oblige logiquement à séparer son étude selon plusieurs catégories, selon ses caractéristiques dynamiques, physiques, chimiques...

Ce travail se place dans le cadre de l'étude de la composition chimique des basses couches de l'atmosphère et de leur évolution. Plus précisément, c'est à l'aérosol atmosphérique, et à sa composition chimique dans certaines zones urbaines que nous nous

intéressons ici. L'une des motivations premières est de mieux renseigner les processus conduisant aux fortes concentrations de particules constatées en zones urbaines, sous influence anthropique forte.

L'aérosol atmosphérique est constitué de diverses espèces chimiques. La matière carbonée, regroupant l'ensemble des molécules contenant du carbone sauf les carbonates, est l'un des constituants principaux de l'aérosol. Elle en est même le plus souvent le constituant majeur en zone urbaine. Paradoxalement, elle est probablement la composante de l'aérosol la moins bien connue, du fait qu'elle est constituée de plusieurs centaines, voire milliers, de composés aux propriétés physiques et chimiques différentes. La demande concernant les connaissances de cette matière carbonée est extrêmement forte, et dans bien des domaines, depuis les techniques de mesure, qui sont la base de toute observation, le devenir atmosphérique des composés, leur propriétés, leurs impacts environnementaux et sanitaires... En particulier, le nombre d'études pluriannuelles de la matière carbonée dans l'aérosol est encore très faible. Cette approche constitue pourtant l'une des méthodes d'observation de base pour une description et une compréhension des mécanismes généraux guidant les concentrations atmosphériques de ces composés.

Ce travail se décline autour de deux séries de mesures pluriannuelles de matière carbonée (divisée en fractions élémentaire EC et organique OC) contenue dans l'aérosol (PM_{10}) prélevé à Chamonix et St Jean de Maurienne entre février 2001 et juin 2003, dans le cadre du programme POVA. Ce programme a été proposé suite à la fermeture en mars 1999 du tunnel du Mont-Blanc dans la vallée de Chamonix, et au report du trafic international routier (TIR) dans la vallée de la Maurienne. L'un des objectifs principaux du programme POVA est de renseigner au mieux les processus à l'origine des niveaux de pollution observés dans les vallées, et en particulier d'établir la part due aux poids lourds. Les niveaux de concentration en particules observés dans ces vallées sont préoccupants et dépassent les seuils légaux applicables en 2010. Ainsi les séries de mesures de EC et OC sont exploitées dans ce travail d'une part pour répondre à des questions appliquées concernant la qualité de l'air, et d'autre part en vue d'apporter une contribution à la connaissance générale de la matière carbonée particulaire.

Le premier chapitre vise à établir un état des connaissances sur la matière carbonée mesurée sous forme de EC et OC. Après avoir rappelé dans une première partie quelques notions de base concernant l'aérosol et notamment sa composition chimique, nous focaliserons sur l'état des connaissances concernant EC et OC. Une troisième partie est consacrée à un bilan succinct des enjeux de l'étude de l'aérosol et en particulier de sa fraction carbonée. Le deuxième chapitre présente le programme POVA, ses objectifs et les caractéristiques des sites étudiés. Il est conclu sur les objectifs de ce travail, à la fois dans le cadre du programme POVA, et donc de la qualité de l'air, et aussi dans le cadre plus général

de l'étude de la matière carbonée. La méthodologie et les séries de données obtenues font l'objet du troisième chapitre. Afin d'aider à l'interprétation des concentrations en matière carbonée, un certain nombre de données connexes sont utilisées en tant qu'indicateurs de sources ou de processus (météorologie, polluants atmosphériques réglementés, comptages routiers). Ces données sont décrites dans la première partie du chapitre IV. L'évolution des concentrations en PM_{10} en fonction de ces paramètres est méthodiquement développée dans une deuxième partie. Cela nous permettra de poser un certain nombre de questions concernant l'identification des sources de particules. Nous apporterons des éléments de réponses à ces questions dans le chapitre V, par l'étude de l'évolution des concentrations en EC et OC. Dans ce chapitre, après avoir décrit les caractéristiques générales des concentrations en EC et OC, et de leurs évolutions, nous confronterons là aussi de manière méthodique les concentrations en EC et OC, leur rapport et contributions aux PM_{10} , aux paramètres décrits dans le chapitre IV. Le potassium soluble sera aussi utilisé comme traceur d'émission par les combustions de biomasse.

Le dernier chapitre, enfin, concerne l'étude de certaines caractéristiques de OC. Nous aborderons ces caractéristiques en nous intéressant d'abord au facteur permettant de calculer la véritable masse de matière organique à partir des mesures de carbone organique. Nous apporterons aussi un regard critique sur les méthodes actuelles de calcul de OC secondaire à partir d'une série de données. Enfin, nous proposons une étude relativement préliminaire de la fraction soluble de OC, grâce aux mesures d'acides dicarboxyliques et de la fraction soluble totale de OC.

En annexe (annexe B), est reproduit un article écrit au cours de ce travail de thèse. Cet article traite de l'évolution des caractéristiques chimiques et physiques des aérosols sur un pas de temps court, lors d'un épisode d'apport de poussières sahariennes observé dans la vallée de la Maurienne lors de la campagne intensive de l'été 2000.

Le premier chapitre est donc consacré à un état des connaissances sur la matière carbonée EC et OC contenue dans l'aérosol.

**CHAPITRE I . PROBLEMATIQUE GENERALE ET
BIBLIOGRAPHIE : AEROSOL ET MATIERE
CARBONEE DANS L'AEROSOL**

CHAPITRE I. PROBLEMATIQUE GENERALE ET BIBLIOGRAPHIE : AEROSOL ET MATIERE CARBONEE DANS L'AEROSOL

L'objectif de ce premier chapitre est tout d'abord, de rappeler très brièvement certaines bases concernant les aérosols, ce qui sera fait dans une première partie (I.1). La seconde partie (I.2) est consacrée à une description plus détaillée de la matière carbonée particulaire, constituant majeur de l'aérosol sur des sites tels que ceux de notre étude, afin de pointer certaines lacunes qui, dans ces connaissances, ont motivé notre travail. Un bilan succinct des impacts des aérosols (focalisé sur la matière carbonée dans l'aérosol) sur l'homme et son environnement est proposé dans la troisième partie (I.3) de ce chapitre.

I.1. L'aérosol atmosphérique

Un aérosol atmosphérique est, par définition, une particule solide ou liquide en suspension dans l'atmosphère. Notons que dans la suite de cet exposé, nous utiliserons indifféremment et par abus de langage les termes "aérosol" et "particule" pour désigner un aérosol atmosphérique. Un aérosol diffère d'un hydrométéore, tel que flocon de neige ou goutte de pluie, par l'impact de la force gravitationnelle sur son destin : ces derniers chutent inexorablement au sol, alors que les aérosols, plus sensibles aux mouvements des masses d'air, restent en suspension plus longtemps. Le temps de résidence, ou temps de vie, d'un aérosol dans l'atmosphère se compte généralement en jours. Les concentrations en masse d'aérosols varient entre quelques $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ou moins pour les sites de fond (loin de toute source), une dizaine de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur les sites ruraux aux latitudes moyennes, et quelques dizaines (et pouvant dépasser $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) sur des sites urbains ou lors d'épisodes de vents de sable, par exemple.

L'expérience montre que l'aérosol ainsi défini regroupe un ensemble d'objets aux caractéristiques variées, en terme de sources, de propriétés chimiques et physiques, de processus d'évolution, de temps de vie, de modes d'élimination... et par conséquent, en terme d'impact sur leur environnement. Il n'est évidemment pas question de traiter ici de manière exhaustive de toutes ces questions, mais simplement de mettre en évidence certaines caractéristiques générales de l'aérosol et de focaliser progressivement sur la problématique de notre étude. Ainsi, il convient en premier lieu de s'intéresser à l'origine des aérosols, et donc à leur sources (partie I.1.1). Les caractéristiques physiques et modes de déposition (puits) sont ensuite très rapidement résumés dans le paragraphe I.1.2. Les caractéristiques chimiques de l'aérosol, thème dans lequel se place notre étude, sont plus particulièrement abordées dans la

partie I.1.3, introduisant la partie I.2 dédiée à un bilan plus précis concernant la matière carbonée contenue dans les aérosols.

I.1.1. Sources d'aérosols

Il existe plusieurs manières de classer les sources d'aérosol. En terme de processus physico-chimiques, il est intéressant de distinguer les aérosols selon qu'ils sont directement émis (ils sont alors qualifiés de primaires), ou formés dans l'atmosphère par des processus de conversion gaz-particules par exemple (ils sont alors dits secondaires). Une autre grande classification, visant à tenir compte de l'influence de l'homme sur son environnement, consiste à séparer les sources naturelles des sources anthropiques.

Une estimation des émissions majeures de particules est donnée dans le tableau I.1. Ce tableau montre que les émissions naturelles dominant largement en masse les émissions anthropiques à l'échelle globale. Cependant, cette domination est largement due aux émissions de particules de diamètres supérieurs au micromètre (mode "grossier"). Le bilan en masse des émissions de particules d'un diamètre inférieur au micromètre (mode "fin") est quant à lui dominé par les émissions anthropiques. Ce constat prend toute son importance dans la mesure où la plupart des impacts environnementaux des aérosols sont dus aux fines particules, et en particulier les impacts sanitaires liés aux problèmes de pollution par les particules en zone urbaine (Ceci est exposé plus en détail dans la partie I.3 de ce chapitre). Ces impacts sont liés aux propriétés physiques et chimiques de ces particules (propriétés optiques, composition chimique, taille...), propriétés étroitement liées entre elles et découlant de processus de formation et d'évolution. On constate aussi dans le tableau I.1 de grandes différences entre les valeurs minimales et maximales estimées des flux. Ceci est généralement imputable à la difficulté qu'ont les auteurs à estimer ces flux plus qu'à une variabilité naturelle réelle (sauf dans le cas des émissions volcaniques). Ces incertitudes reflètent pour les espèces primaires un manque de données à l'échelle globale (concernant l'émission, l'évolution et l'élimination), combiné à une compréhension incomplète des processus de formation pour les espèces secondaires.

I.1.2. Caractéristiques physiques et dépôt

Les différentes espèces chimiques composant les aérosols atteignent la phase particulaire par différents processus. Le diagramme proposé en 1976 par Whitby et Cantrell (figure I.1) schématise les modes de formation et d'évolution, ainsi que les tailles d'aérosols qui en découlent. Parallèlement à l'émission directe de particules dans l'atmosphère, les conversions gaz/particules et les processus hétérogènes en phases aqueuse et hydratée jouent un rôle prépondérant dans ces évolutions, à la fois au niveau de la composition chimique et des propriétés physiques. Ainsi, une fois en suspension, les aérosols ne constituent pas des entités stables, ils évoluent. Leurs tailles et leurs compositions, très liées, se trouvent alors

modifiées par de nombreux processus complexes dont les principaux sont les échanges avec la phase gazeuse (condensation et évaporation), la coagulation avec d'autres particules, et les réactions chimiques.

SOURCES	FLUX		TAILLE
	(Mt/an)		
	Estimation moyenne	Estimation Min. et Max	
NATURELLES (90%)			
PRIMAIRES			
Poussières minérales	1500	1000-3000	Grossier
Sels de mer	1300	1000-10000	Grossier
Cendres volcaniques	30	4-10000	Grossier
Débris biologiques	50	26-80	Grossier
SECONDAIRES			
Sulfates biogéniques	130	80-150	Fin
Sulfates volcaniques	20	5-60	Fin
Aérosols organiques secondaires	60	40-200	Fin
Nitrates (venant des NOx)	30	15-50	Fin
TOTAL NATUREL	3100	2200-23500	
ANTHROPIQUES (10%)			
PRIMAIRES			
Suies	10	5-20	Fin
Poussières industrielles (hors suie)	100	40-130	Grossier et Fin
SECONDAIRES			
Feux de végétation	90	60-150	Fin
Sulfates anthropiques	190	170-250	Fin
Nitrates anthropiques	50	25-65	Grossier
Aérosols organiques	10	5-25	Fin
TOTAL ANTHROPIQUE	390	300-710	

tableau I-1: Estimation globale des principales sources d'aérosol (adapté de Seinfeld et Pandis, 1998). Les dénominations "grossier" et "fin" se réfèrent à un aérosol de taille resp. super- ou sub-micronique.

Ces différents processus sont à l'origine des distributions multimodales en taille des aérosols : les particules se regroupent en populations autour de certaines tailles (appelées modes) pouvant évoluer. Il peut exister plusieurs modes dans une même masse d'air. Le regroupement d'une population d'aérosol autour d'une taille est généralement modélisé selon une distribution log-normale (Seinfeld et Pandis, 1998). Notons que selon le sujet d'étude, la distribution de la masse de l'aérosol selon sa taille n'est pas forcément la donnée la plus utile, et l'on peut s'intéresser à la distribution du nombre, de la surface, ou du volume des aérosols

en fonction de son diamètre. Les modes rencontrés dans l'atmosphère et schématisés sur la figure I.1 sont :

- Les modes de nucléation et mode d'Aitken, entre quelques nanomètres et 100 nm,
- Le mode d'accumulation, entre 0,1 et environ 1 à 2 μm ,
- Le mode grossier, pour les particules d'un diamètre supérieur.

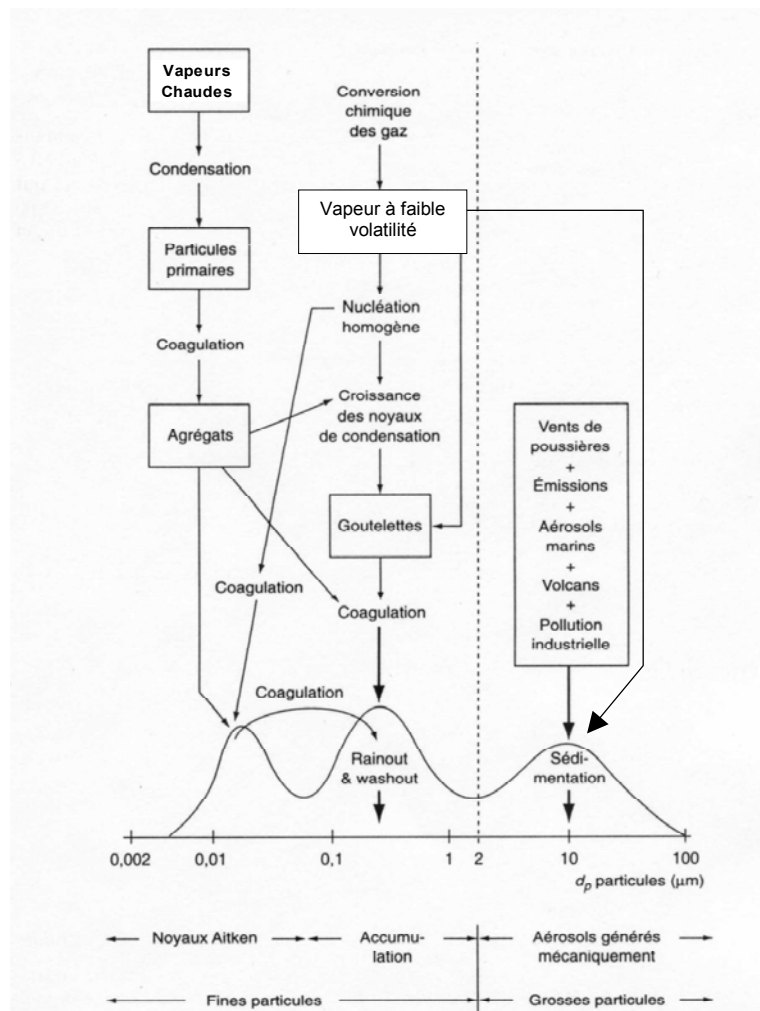


figure I-1: Schématisation des sources et des modes de formation des aérosols atmosphériques selon leur taille (Adapté d'après Whitby et Cantrell, 1976).

En terme de pollution atmosphérique, il est judicieux de s'intéresser à des populations d'aérosols ayant une taille inférieure à un seuil en dessous duquel ces particules présentent une forte capacité à pénétrer les voies respiratoires, et représentent donc un danger potentiel pour la santé. Ainsi, on note TSP (Total Suspended Particulate) la masse totale des aérosols, et PM_x (PM pour Particulate Matter) la quantité d'aérosols ayant un diamètre aérodynamique inférieur à $x \mu\text{m}$. Notons que le diamètre aérodynamique d'une particule quelconque est le diamètre d'une particule sphérique et de densité 1 ayant le même comportement aérodynamique. Actuellement, les études de qualité de l'air concernant l'aérosol sont

consacrées aux PM_{10} , $PM_{2,5}$ voire PM_1 . En particulier, une réglementation existe en France sur les PM_{10} (voir partie I.3), et c'est sur les propriétés de cette population d'aérosol que notre étude se porte.

Les particules sont éliminées du système atmosphérique principalement par deux mécanismes : dépôt à la surface terrestre par différents processus physiques, dont la gravité (dépôt sec), ou incorporation dans les gouttelettes de nuage (dépôt humide) lors des épisodes de précipitations. Les temps de résidence des particules troposphériques qui en découlent sont relativement faibles et varient entre quelques minutes et quelques semaines (Seinfeld et Pandis, 1998) selon les tailles considérées. Etant donné ces faibles temps de résidence et la distribution géographique non uniforme des sources de particules, les aérosols troposphériques présentent des variabilités géographiques et temporelles considérables dans toutes leurs propriétés, et notamment en concentration et composition chimique, comme décrit ci-dessous.

I.1.3. Caractéristiques chimiques

L'étude des composantes chimiques majoritaires de l'aérosol (dans laquelle entre l'établissement d'un bilan de masse de l'aérosol) et de leur évolution est une discipline à part entière. Elle permet, notamment en matière de pollution atmosphérique, de renseigner les sources ainsi que les processus d'évolution et d'accumulation à l'origine des concentrations en particules rencontrées dans les centres urbains, et donc des problèmes de pollution par les particules.

La composition chimique de l'aérosol est très généralement complexe et variable. Elle reflète dans sa diversité la même diversité chimique des éléments constituant la surface terrestre et mis en jeu dans les activités biologiques naturelles et les activités anthropiques. Parmi les composés identifiés dans l'aérosol, on peut en effet trouver de l'eau, du sulfate, de l'ammonium, du nitrate, des chlorures, des métaux, des éléments d'origine crustale (silice, aluminium...), des matériaux carbonés... La masse de matière carbonée peut être divisée en carbone élémentaire (noté EC) et en matière organique (notée OM), elle-même constituée de plusieurs centaines de composés. Toutefois, OM n'est jamais mesurée directement, mais déduit de mesure de carbone organique (notée OC), c'est-à-dire de la masse d'atomes de carbone présents dans OM. Ainsi, certaines études de composition de l'aérosol donnent des valeurs de OC sans faire d'estimation de OM. La fraction carbonée, par définition, ne comprend pas les carbonates inorganiques, généralement étudiés avec les éléments crustaux en raison de leurs sources. Cette matière carbonée, point central de notre étude, est décrite de manière plus complète dans le paragraphe I.2.

Un grand nombre d'études des composantes chimiques principales de l'aérosol, et notamment de la matière carbonée, existent dans la littérature pour différents types d'environnements. Ces études permettent à l'heure actuelle de dégager certaines notions fondamentales, mais aussi les limites actuelles de ces études. La motivation première de notre étude étant de mieux comprendre les phénomènes à l'origine des concentrations en particules mesurées à Chamonix et St Jean Maurienne (voir chapitre II), nous nous intéresserons donc essentiellement à des sites aux caractéristiques relativement proches des nôtres, c'est-à-dire des sites urbains et semi urbains, où la matière carbonée est un, sinon le, constituant principal de l'aérosol (Heintzenberg, 1989 ; Chow et al. 1994 ; US EPA, 1996 ; Na et al., 2004 ; Putaud et al., 2004 et les références incluses).

L'une de ces études la plus récente concernant des sites Européens, et par conséquent proches des nôtres au moins sur un plan géographique, est l'œuvre de Putaud et al., en 2004. Cette synthèse de grande envergure sur des sites Européens aux caractéristiques différentes montre bien l'état des connaissances et ses limites actuelles en matière de bilan de masse de l'aérosol. Les résultats de cette étude vont nous servir de base pour décrire les caractéristiques chimiques de l'aérosol.

La figure I.2 présente les compositions chimiques moyennes annuelles des PM_{10} sur 16 sites, tirées de cette étude. Ces sites ne sont pas représentatifs de la diversité à l'échelle du globe, et il manque notamment des sites sous influences marines ou désertiques fortes. Il sont par contre très probablement représentatifs de conditions courantes sous nos latitudes sur le continent européen, et mettent en avant l'influence au moins locale de l'homme sur l'aérosol atmosphérique. On constate que la concentration moyenne en PM_{10} , bien que montrant des différences pour chaque type de site étudié, augmente généralement quand on se rapproche géographiquement de sources potentielles importantes. Elle est maximale à proximité des grandes artères de circulation routière, avec un accroissement d'un facteur 10 par rapport aux sites naturels. La masse manquante (notée unacc., pour unaccounted) est la différence entre la masse totale de PM_{10} mesurée par gravimétrie et la somme des masses des composantes chimiques pour chaque site. Enfin, la masse de matière organique (OM) a été estimée à partir de mesures de carbone organique en utilisant un facteur de conversion de 1,4 (voir paragraphe XX). Les auteurs précisent que la caractérisation chimique des aérosols est encore difficile car toujours affectée par un grand nombre d'incertitudes liées à la fois aux prélèvements et aux analyses.

La première grande difficulté est qu'une caractérisation complète de l'aérosol est rare du fait qu'elle nécessite l'utilisation d'un grand nombre de techniques pour couvrir la diversité des composantes chimiques (Putaud et al., 2004). Ainsi, les composantes chimiques n'apparaissant pas sur certains sites de cette étude n'ont en fait pas été mesurées (7 sites sur les 16 présentés).

La seconde grande difficulté en matière d'étude des composantes majeures de l'aérosol réside dans la mesure elle-même, et ceci pour plusieurs raisons. D'abord, les concentrations atmosphériques généralement rencontrées obligent à travailler sur de faibles quantités de matière, ce qui constitue un premier obstacle à leur étude. Ensuite, l'expérience montre que les prélèvements d'aérosols peuvent subir des artéfacts dans la mesure ou les particules sont alors retirées de l'environnement gazeux avec lequel elles sont en interaction. Enfin, il est des espèces chimiques encore difficiles à doser. Ces trois remarques sont particulièrement vraies pour la matière carbonée, et les difficultés de mesure de la matière carbonée sont développées dans la partie suivante I.2. On constate dans le paragraphe suivant qu'elle est pourtant une composante majoritaire de l'aérosol, et notamment sur les sites où se posent des problèmes de pollution par les particules.

Pour les 9 sites où l'ensemble des composantes principales de l'aérosol a été mesuré, la masse manquante représente entre 10 et 30% de la masse totale. Cette masse manquante est attribuée très essentiellement au contenu en eau résiduelle des aérosols (bien que les mesures par gravimétrie soient effectuées dans des conditions d'humidité relative de 50 à 60%, donc sur un aérosol relativement sec), ainsi qu'à une grande incertitude sur l'estimation de OM. Cette dernière incertitude est discutée plus en détail dans la partie I.2.

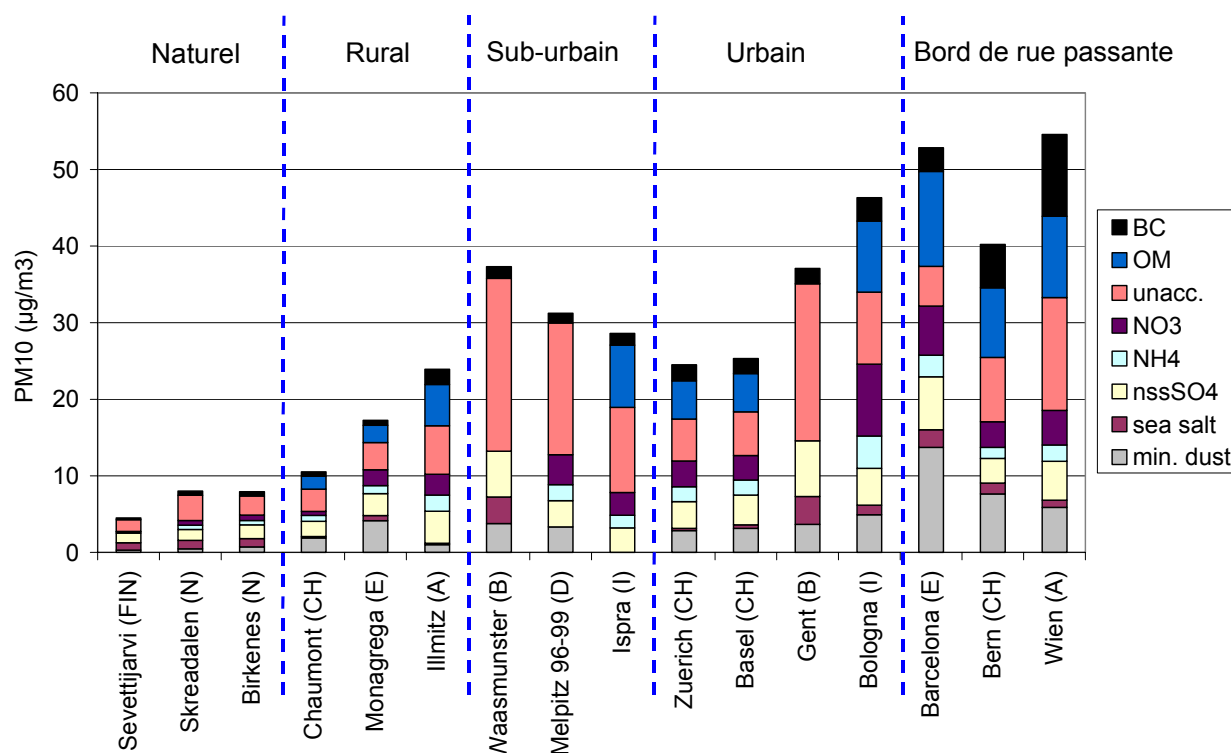


figure I-2: Composition chimique moyenne annuelle des PM₁₀ sur différents sites Européens (adapté de Putaud et al., 2004). Définitions : sites de fond naturels : situés à plus de 50km des sources de pollution importantes; sites de fond ruraux : entre 10 et 50km des sources de pollution importantes; sites sub-urbains : entre 3 et 10km des

sources de pollution importantes, sites de fond urbains : moins de 2500 véhicules/jour dans un rayon < à 50m.

Pour la plupart de ces sites, OM semble toutefois être la composante principale de l'aérosol, sauf pour les sites naturels et ruraux, et son estimation représente entre 13 et 28% de la masse de l'aérosol. EC (noté BC dans cette étude, les différences de terminologie étant définies dans la partie I.2.2) représente entre 5 et 9% de cette masse, et peut atteindre entre 14 et 20% sur les sites de bord de rue passante, à Vienne (Autriche) et Berne (Suisse). Les auteurs estiment cependant que ces valeurs peuvent être surestimées pour cause d'artefacts d'analyse (décrits dans le paragraphe I.2.2.2). La composante inorganique soluble, composée du sulfate non marin (entre 8 et 28%), du nitrate (entre 1 et 21%) et de l'ammonium (4 à 10%) est aussi une composante majoritaire, mais les plus fortes concentrations en sulfate non marin (> à 20%) sont atteintes sur les sites dits naturels, c'est à dire où les concentrations en particules sont finalement assez faibles. Cette composante inorganique de l'aérosol a une origine secondaire, pour laquelle les gaz précurseurs peuvent être naturels ou anthropiques (voir tableau I.1). La composante minérale (notée min. dust) est souvent très faible et inférieure à 10% en masse, sauf sur les sites de proximité d'artère de circulation, probablement à cause de la remise en suspension de particules par les véhicules. Pour cette étude (Putaud et al., 2004), cette composante est maximale sur des sites espagnols (Barcelone et Monagrega), représentant environ 25% des PM₁₀, probablement en liaison avec l'influence des zones arides environnantes et du transport longue distance de poussières crustales depuis le Sahara. Finalement, les sels de mers représentent une fraction de l'aérosol importante sur les sites naturels (entre 14 et 20%), de plus en plus faible à mesure que l'on se rapproche des sources de pollution et que l'on s'éloigne du bord de mer.

Dans le cas de notre étude (i.e. sur les sites de Chamonix et St Jean de Maurienne), la matière carbonée, c'est-à-dire la somme de la matière organique et du carbone élémentaire, constitue aussi la composante majoritaire de l'aérosol (voir chapitre V). C'est donc l'étude de cette matière carbonée qui nous apportera le plus de renseignements sur les phénomènes à l'origine des fortes concentrations en particules rencontrées sur les sites de notre étude (sources, processus de vieillissement et d'accumulation, pics de pollution...). De plus, il existe un grand nombre de lacunes dans la connaissance de cette matière carbonée dans l'aérosol, et notre étude apportera ainsi sa contribution à l'amélioration de cette connaissance générale. La suite de ce chapitre est donc consacrée à un état des connaissances plus approfondi sur OC et EC.

I.2. La matière carbonée dans l'aérosol

La matière carbonée contenue dans les aérosols regroupe par définition toutes les molécules comprenant au moins un atome de carbone. Elle se divise généralement en deux

composantes le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique (OC). Les carbonates (CC) ne sont pas comptés dans la matière carbonée. Ils ont une origine minérale, et s'ils peuvent être présents en grande quantité dans les particules, ils présentent généralement peu d'intérêt dans les études en zones urbaines en raison de leur faible concentration et de leur présence sur la fraction super-micronique de l'aérosol. Nous nous intéresserons donc uniquement aux fractions élémentaires et organiques de la matière carbonée. La somme de EC et OC est appelée TC (Total Carbon).

Le paragraphe I.2.1 est dédié aux définitions de EC et OC, étroitement liées à la méthode de mesure utilisée (paragraphe I.2.2). Les deux parties suivantes (I.2.3 et I.2.4) sont dédiées à un inventaire des sources, des processus de formation, et des concentrations atmosphériques de EC et OC, toujours en focalisant sur des sites aux caractéristiques proches des nôtres. Les paragraphes I.2.5, I.2.6 et I.2.7 discutent respectivement des connaissances sur les concentrations atmosphériques des fractions secondaires et solubles de OC, et des acides dicarboxyliques.

I.2.1. Carbone organique et élémentaire : définitions

I.2.1.1. Définition de EC

Le carbone élémentaire (EC, elemental carbon), est appelé également carbone suie, black carbon (BC), carbone réfractaire en raison de sa résistance aux hautes températures, ou encore « light-absorbing carbon ». Nous verrons que, si ces nomenclatures désignent théoriquement la même "famille" d'espèces chimiques, EC et BC sont en fait dépendants de la méthode utilisée pour les mesurer. EC est, théoriquement, constitué d'atomes de carbone non fonctionnalisés et hautement polymérisés (Chang et al., 1982). Sa structure s'apparente à du graphite impur. L'EC est émis directement dans l'atmosphère au cours des processus de combustion (combustion de fuel fossile et combustion de biomasse). Il est généralement considéré comme inerte chimiquement (Seinfeld et Pandis, 1998), bien que certaines études montrent que son oxydation est possible dans certaines conditions atmosphériques (Decesari et al., 2002), sans que l'importance de ce processus ne soit encore clairement établie.

L'EC est souvent apparenté aux suies émises notamment lors des combustions incomplètes des dérivés du pétrole. Ces suies ne sont cependant pas uniquement constituées de carbone élémentaire. Elles contiennent en effet une part significative de matière organique fonctionnalisée (OC) adsorbée lors du refroidissement des produits de combustion, avec environ 10% d'atomes d'hydrogène ainsi que des traces de différents autres éléments comme l'oxygène ou l'azote renfermés dans la structure graphitique du noyau carboné (Seinfeld et Pandis, 1998). Il est donc difficile de bien dissocier conceptuellement l'EC de l'OC. Une caractéristique de EC est sa capacité à absorber fortement la lumière visible, d'où le nom "black carbon" (BC) ou "light-absorbing carbon" (cf remarque ci dessus).

En pratique, à l'aide des méthodes thermiques d'analyses globales de la fraction carbonée les plus couramment utilisées, la frontière entre les deux fractions EC et OC est délicate à appréhender. Ainsi, la définition de EC est plutôt opérationnelle car dépendante de la méthode d'analyse employée. Il existe plusieurs méthodes thermiques de mesure de EC, dont nous discutons dans le paragraphe I.2.2. Des méthodes de mesures optiques directes sur filtres existent et donnent accès à des valeurs de BC, mais ces méthodes se heurtent à des problèmes de calibration absolue et sont difficilement comparables aux résultats des mesures par méthode thermo-optique (Lioussé et al., 1993 ; Hitzemberger et al., 1999 ; Ballach et al., 2001). Nous ne discuterons cependant pas ici de ce type de méthodes, mais seulement des méthodes thermiques ou thermo-optiques, permettant de mesurer EC et OC sur un même échantillon au cours d'une seule analyse, en expliquant les raisons du choix de la méthode que nous avons utilisée pour notre étude (voir paragraphe I.2.2.1).

I.2.1.2. Définition de OC et OM

Le carbone organique (OC) peut être défini comme la masse de carbone contenue dans la fraction de l'aérosol regroupant tous les composés organiques fonctionnalisés, c'est-à-dire la matière organique OM. Les composés organiques formant OM sont très nombreux, et il est à l'heure actuelle impossible de mesurer directement la masse de OM ou d'identifier et doser chacun de ces constituants. C'est pourquoi il existe plusieurs méthodes permettant d'approcher cette masse de OM, mais encore aucune mesure absolue.

Une première approche est celle de la mesure des différents composés de OM. Le résultat ainsi obtenu est alors appelé Matière Organique Particulaire (MOP). La différence entre ces deux termes est que l'OM caractérise l'ensemble de la fraction organique fonctionnalisée sans distinction entre composés tandis que la MOP caractérise la fraction de l'OM résolue, c'est-à-dire l'ensemble des molécules organiques identifiées et dosées (Marchand, 2003). La concentration de la MOP représente alors la somme des concentrations individuelles des composés organiques identifiés et quantifiés. Cette approche, qui n'est pas celle de notre étude, est dite de spéciation de la matière organique particulaire. La technique la plus couramment utilisée est l'extraction par solvants suivis d'analyses généralement par GC/MS. Ce genre de technique permet de résoudre une fraction de OC qui, à titre d'exemple, est de 66 et 88% de l'OC total lors d'études en Grèce et au Portugal (Pio et al., 2001a,b), 38% de l'OC sur un site urbain à Santiago du Chili (Didyk et al., 2000), 27% sur un site suburbain à Kuala Lumpur (capitale de la Malaisie, Abas et Simoneit, 1996), ou encore entre 17 et 24% de l'OC sur des échantillons collectés à Los Angeles (Rogge et al., 1993b). Dans le cadre du programme POVA (décrit dans le chapitre II), entre 34 et 74% de la MOP a été

résolue en employant ce type de méthodes sur des échantillons provenant des campagnes intensives (Marchand, 2003).

D'autres procédés analytiques existent, principalement l'analyse par FTIR (Fourier Transform InfraRed) des groupements fonctionnels, ou le couplage HPLC/MS (High Pressure Liquid Chromatography) pour la spéciation de la fraction polaire de la matière organique, mais ces méthodes nécessitent encore des développements (Turpin et al., 2000). Si l'ensemble de ces études ne permet donc pas une approche globale de OM, elles permettent néanmoins une approche de composés spécifiques présentant d'autres intérêts, comme l'étude de composés reconnus comme dangereux pour la santé, ou de composés traceurs de sources de l'aérosol, ou encore témoignant de son degré d'oxydation, c'est-à-dire de son vieillissement (Seinfeld et Pandis, 1998).

La mesure sans doute la plus précise de la concentration de OM dans l'aérosol est à l'heure actuelle son estimation à partir de mesures de OC, c'est-à-dire de son contenu en carbone. Cependant, la définition précise de OC, comme celle de l'EC, est de type opérationnel et dépend donc de la méthode analytique employée pour sa détermination (voir paragraphe I.2.2.1). La mesure de l'OC est une mesure globale et représente la masse de carbone associée aux composés organiques particuliers. Cette mesure ne renseigne donc pas exactement sur la masse des composés organiques collectés. Afin de tenir compte des autres atomes constitutifs des molécules organiques (O, H, N, S, halogènes...), un facteur correctif doit être appliqué. Il est habituellement compris entre 1,2 et 1,8 (Turpin et Lim, 2001), et constitue une large source d'incertitude, qui sera discutée dans le paragraphe I.2.2.3. En pratique, l'approche de la matière carbonée utilisée dans notre étude est donc une approche globale de OC, sans entrer dans le détail de sa composition chimique.

Les composés organiques particuliers formant OM peuvent être primaires, c'est à dire émis directement dans l'atmosphère. Ils peuvent aussi être secondaires, en se formant *in situ* par condensation ou nucléation des produits de dégradation photochimique des Composés Organiques Volatils (COV) ou semi-volatils (SCOV). L'OC mesuré est ainsi la quantité de carbone contenue dans une multitude de composés organiques différents pouvant être en équilibre avec la phase gaz environnante. En pratique, lors du prélèvement d'aérosol sur un filtre, ces équilibres peuvent être modifiés et entraîner des artefacts de prélèvement, discutés dans le paragraphe suivant.

I.2.2. Mesure de EC et OC dans l'aérosol

Les définitions de EC et OC données précédemment indiquent que ces composantes chimiques de l'aérosol sont définies de manière opérationnelle, c'est-à-dire par rapport à la méthode employée en pratique pour les mesurer. Les principaux types de prélèvements

d'aérosol en vue de l'analyse globale de OC et EC, et les problèmes d'artéfacts de collecte de OC, sont résumés dans la partie I.2.2.1. Le paragraphe I.2.2.2 concerne quant à lui les méthodes d'analyse de EC et OC. Dans ces deux paragraphes, nous nous intéresserons à la validité des résultats obtenus par la méthode que nous avons employée (cette méthode, prélèvements et analyses, est décrite plus précisément dans le chapitre III). Finalement, un court bilan sur les connaissances concernant le facteur de correction à appliquer à OC pour estimer OM est proposé dans le paragraphe I.2.2.3. Une synthèse est proposée en I.2.2.4, avec pour objectif de faire un bref bilan sur les méthodes d'analyse et de prélèvement de EC et OC, et surtout de critiquer et d'évaluer la validité des résultats acquis grâce à la méthode utilisée dans notre étude.

I.2.2.1. Prélèvements et artéfacts de prélèvements de OC

OC représente donc la masse de carbone contenue dans OM, mélange de composés organiques aux propriétés thermodynamiques variées et pouvant être plus ou moins volatiles, et donc en interaction avec la phase gaz environnante. Turpin et al. (2000) et Jacobson et al. (2000) ont fait une synthèse des principales méthodes de prélèvement utilisées pour la matière organique particulaire atmosphérique. La méthode la plus courante est le prélèvement total sur filtre. C'est la méthode que nous avons employée lors de notre étude sur le suivi à long terme des aérosols (voir chapitres suivants). Cette méthode présente un certain nombre d'avantages sur un plan pratique, mais aussi un certain nombre d'inconvénients, et notamment des artéfacts de collecte, détaillés ci-dessous. D'autres méthodes sont actuellement développées donnant accès à la teneur en carbone de l'aérosol, et parmi celles-ci, on note :

- Des mesures directes par spectrométrie de masse sur des particules individuelles (Hughes et al., 1999). Ce type de mesure en continu de l'aérosol permet d'avoir accès en partie à la composition chimique et à la taille de particules individuelles, et ne sera pas développé ici,
- Des prélèvements sur filtre avec dénudeurs, visant à contraindre les artéfacts de prélèvement de la matière carbonée (voir paragraphe I.2.2.1.2),
- Des prélèvements par impacteurs, pour lesquels les artéfacts de collecte de OC sont théoriquement minimisés (Ten brink et al., 2004).

I.2.2.1.1. Artéfacts positif et négatif de prélèvement

La méthode la plus couramment utilisée pour le prélèvement de l'aérosol en vue de l'analyse de la matière carbonée est donc le prélèvement total sur filtre. Des filtres en quartz sont généralement utilisés car ils ne contiennent pas de carbone et résistent aux hautes températures atteintes lors de l'analyse par les méthodes thermiques ou thermo-optiques. Ce type de prélèvement présente en pratique un grand nombre d'avantages comme une mise en pratique simple, un coût peu élevé, l'utilisation éventuelle de préleveurs automatiques, ou encore l'utilisation de méthodes thermo-optiques pour les analyses. Le prélèvement sur filtre

présente cependant deux inconvénients majeurs. D'abord, les filtres quartz peuvent absorber les vapeurs organiques, et provoquer un artéfact de prélèvement positif. Ensuite, une partie de la matière organique accumulée sur le filtre peut se volatiliser au cours de l'échantillonnage, provoquant un artéfact négatif.

L'estimation des artéfacts de collecte de OC sur filtre quartz est un sujet d'étude à part entière et un certain nombre de montages techniques astucieux ont été proposés pour répondre à cette question. L'idée n'est pas de résumer ici l'ensemble des techniques utilisées pour appréhender et mesurer ces artéfacts, mais seulement d'en présenter deux à titre d'exemple, et de proposer une synthèse des résultats obtenus et des incertitudes restantes.

Parmi les systèmes les plus convaincants, Mc Dow et Huntziger (1990) et Turpin et al. (1994) proposent le système schématisé par la figure I.3 pour contraindre l'artéfact positif. Le flux d'air étudié est divisé en deux, une partie du flux est échantillonné de manière classique avec un filtre quartz, l'autre avec un filtre Téflon suivi d'un filtre quartz (back-up). Le filtre Téflon placé en amont du filtre quartz est sensé ne pas absorber les gaz organiques et ne retenir donc que la phase particulaire (Mc Dow et Huntziger, 1990 ; Turpin et al., 1994). Le filtre quartz placé derrière le filtre Téflon est donc supposé n'absorber que les vapeurs organiques participant à l'artéfact positif et permet donc de mesurer celui-ci. Cette valeur est ensuite soustraite à la valeur de OC mesurée sur le filtre total solitaire pour obtenir une mesure de OC corrigée de l'artéfact positif.

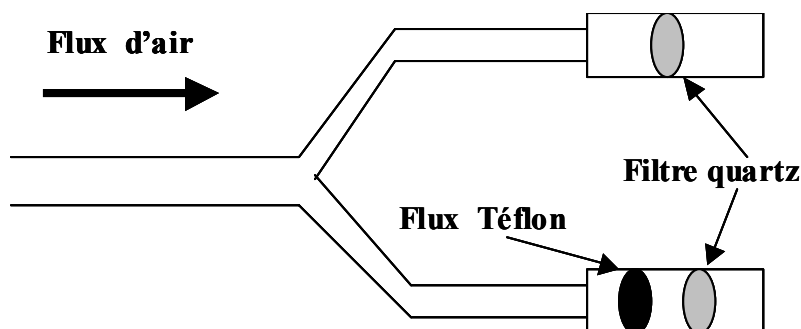


figure I-3: Principe de prélèvement de la matière organique proposé par Mc Dow et Huntziger (1990) et Turpin et al. (1994) pour réduire l'artéfact positif de prélèvement.

Cette mesure est en fait basée sur plusieurs hypothèses, notamment que la quantité de vapeur organique absorbée sur le filtre quartz derrière le filtre Téflon est égale à celle absorbée sur le filtre quartz solitaire, ou encore que les pertes de vapeurs organiques par la matière organique accumulée sur le filtre Téflon sont sans conséquences. Mc Dow et Huntzicker (1990) et Turpin et al. (1994) estiment entre 10 et 30% la quantité de OC mesurée sur un filtre provenant de l'adsorption de vapeurs organiques sur deux sites urbains. Turpin et al. (1997) et Andrews et al. (2000) déduisent de leurs mesures sur des sites naturels que de 40 à 50% du OC mesuré sur des filtres étaient dus à un artéfact positif.

Deux paramètres liés à la méthode de prélèvement ont une influence sur les artéfacts de prélèvement : la vitesse de l'air échantillonnée par rapport au filtre (FV, pour Face Velocity), et la durée de l'échantillonnage. Mac Dow et Huntzicker (1990) et Turpin et al. (1994, 2000), notamment, ont mis en évidence ou rapporté que la quantité d'OC mesurée sur un filtre décroît quand la FV augmente. Lors de mesures à Glendora (CA, USA, août 1986), par exemple, la quantité d'OC mesurée sur un filtre quartz simple diminue de 22% quand la FV passe de 20 cm.s⁻¹ à 40 cm.s⁻¹ (Turpin et al., 2000). Ten Brink et al. (2004) montrent que les mesures de TC dans les PM₁₀ sont systématiquement plus fortes pour les FV les plus faibles, entre 21 et 38 cm.s⁻¹. Bien que non précisée dans l'étude, la différence semble être du même ordre de grandeur (env. 20 à 30% de TC). Mac Dow et Huntzicker (1990) montrent que la baisse de quantité de matière collectée pour les plus grandes FV provient d'une baisse sensible de l'artéfact positif, et non de pertes plus grandes de composés organiques semi-volatiles (artéfact négatif). La durée d'échantillonnage est aussi un facteur influant sur l'amplitude des artéfacts. En effet, Turpin et al. (1994) ont montré que la quantité de vapeurs adsorbées sur un filtre quartz augmentait jusqu'à atteindre un maximum par saturation du filtre (ie, l'artéfact positif est maximalisé). Ten Brink et al. (2004) obtiennent eux aussi des valeurs de TC moyennes bien plus élevées en prélevant sur un pas de temps de 12h par rapport à 24h.

1.2.2.1.2. Utilisation de dénudeurs

Une avancée significative dans le domaine de la réduction et de la quantification des artéfacts de collecte des aérosols organiques repose sur l'utilisation de dénudeurs, systèmes permettant l'élimination des vapeurs organiques d'un flux d'air tout en laissant passer les particules. Eatough et al. (1991) utilisent un dénudeur construit avec des plaques de papier imprégné de charbon actif (CIF : carbon impregnated filter) placées parallèlement à l'écoulement du flux d'air. Le dénudeur est situé en amont d'un filtre total en quartz, et un filtre adsorbant (lui aussi en CIF) peut-être placé après le filtre total, afin de contraindre l'artéfact négatif. Ceci dit, beaucoup de configurations ont été testées pour connaître dans un premier temps l'efficacité des dénudeurs (que ce soit pour l'efficacité de piégeage des vapeurs organiques ou de passage des particules), et pour estimer les artéfacts positifs et négatifs. L'efficacité de piégeage des gaz organiques a été déterminée lors de nombreuses études. Par exemple, Eatough et al. (1993) et Cui et al. (1997) ont mesuré une efficacité de piégeage des gaz organiques dans le dénudeur supérieure à 90%, dans des conditions bien déterminées. L'efficacité de passage des particules a été récemment testée par Mader et al. (2003) au cours de la campagne Ace-Asia. Les auteurs indiquent des pertes faibles, en accord avec Pang et al. (2001) qui ont mesuré des pertes inférieures à 4% en masse. Turpin et al. (2000) ont recensé les principaux résultats obtenus selon cette technique, et il apparaît notamment clairement que

l'importance des différents artefacts est une caractéristique locale de l'aérosol, avec des différences marquées entre sites urbains et ruraux.

Ce type de système est en plein développement, et l'un des plus performants est probablement à ce jour celui décrit par Eatough et al. (2003), schématisé sur la figure I.4. Modey et al. (2001, 2004) ont mesuré à Pittsburg et Atlanta (sites urbains) la fraction de OC sur un filtre quartz après dénudeur et sur un filtre CIF après le filtre quartz (voir figure I.4). Ces deux fractions sont respectivement appelées OC non-volatile et OC semi-volatile. Cette dernière fraction correspond à la correction de l'artéfact négatif dans ce cas de figure. OC semi-volatile constitue généralement environ de 30 à 50% de OC total sur ces études (c'est-à-dire en été sur des sites urbains). Plusieurs études montrent que la fraction semi-volatile du OC particulaire volatilisée lors de l'échantillonnage varie entre 60 et 90% (Cui et al., 1997, 1998 ; Tang et al., 1994) ce qui représente dans une fourchette (très) large, entre 20 et 50% du OC particulaire total. Cependant, cette fraction est évolutive, et les résultats des travaux de Eatough et al. (2003) montrent que l'artéfact négatif est généralement faible en hiver et plus conséquent en été.

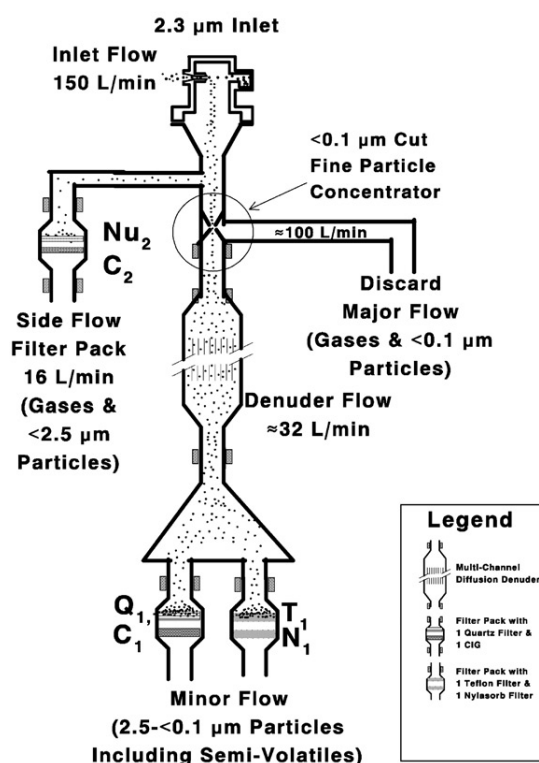


figure I-4: Shéma du "PC-BOSS sampler", utilisé pour l'échantillonnage des PM (d'après Eatough et al., 2003). Les filtres Q₁ et C₁ placés après le dénudeur sont les filtres Quartz et CIF utilisés pour la détermination de OC particulaire non-volatile et semi-volatile (voir texte).

Cette approche nouvelle montre de plus des résultats intéressants dans la mesure où cette fraction dite semi-volatile est étroitement liée aux concentrations en ozone, plus qu'à

celles de NO_x, et semble donc indiquer une origine secondaire de cette fraction de OC particulaire.

1.2.2.1.3. Conséquences sur nos mesures

Le développement de ces méthodes est récent, et la plupart des études actuelles, sans ignorer ces artéfacts de mesure, ne les estiment pas et se basent donc sur des mesures réalisées à partir d'un simple filtre quartz sans dénudeur. C'est le cas de notre étude, et elle présente au moins l'avantage de donner des résultats directement comparables à ceux obtenus dans d'autres études sur le même sujet, à condition qu'ils aient été acquis dans des conditions similaires.

Hueberts et Charlson (2000) font remarquer, dans une synthèse sur les incertitudes liées à la mesure de OM, que les divers résultats publiés sont tous dépendants d'hypothèses non vérifiées, et qu'au final, l'artéfact positif peut atteindre entre 30 et 50% de la masse de OC mesurée sur les filtres quartz, l'artéfact négatif pouvant lui aussi atteindre environ 50%. Enfin, Chow et al. (1996), par des comparaisons entre mesures par impacteurs et filtres totaux montrent des artéfacts positifs pouvant parfois atteindre 70% sur certains échantillons, dans des cas extrêmes. En ce qui concerne l'amplitude des artéfacts, Turpin et al. (1994) concluent que l'adsorption de vapeurs organiques par les filtres quartz représente l'artéfact dominant, alors que Eatough et al. (1990) estiment au contraire que la désorption de gaz organiques depuis les particules collectées est l'artéfact dominant.

Il semble donc qu'il n'y ait pas à l'heure actuelle de moyen simple de contraindre de manière plus précise les artéfacts de prélèvement inévitablement rencontrés au cours de notre étude à partir des connaissances actuelles. Tout au plus savons nous qu'ils existent, mais il n'y a pas de raison *à priori* pour que les artéfacts positifs et négatifs s'annihilent, ou que l'un prenne systématiquement le pas sur l'autre. Nous ne pouvons pas exclure qu'un biais systématique existe sur nos données, sans pouvoir en donner, à partir de nos mesures, l'amplitude, ni même le sens. De plus, la fraction semi-volatile interférant lors des mesures semble en grande partie d'origine secondaire, et donc probablement moins importante en conditions hivernales qu'estivales, ceci restant très qualitatif. Nous estimerons donc que nos mesures sont valables à plus ou moins 50%. Cette incertitude n'apparaîtra pas lors de l'exploitation des résultats, et les valeurs de OC données dans le chapitre V sont des valeurs de OC non corrigées des artéfacts de prélèvement.

1.2.2.2. Méthodes thermiques d'analyse de EC et OC sur des échantillons d'aérosol

1.2.2.2.1. Evolution des méthodes d'analyses sur filtre de OC et EC par méthode thermiques

Les méthodes de mesure actuelles de OC et EC pour des échantillons d'aérosols sont très généralement des méthodes thermiques. Après prélèvement des particules sur un filtre (voir chapitre III), l'échantillon est brûlé afin d'évaporer la matière carbonée, les gaz émis étant ensuite transformés en CO_2 ou CH_4 afin de mesurer la quantité de carbone émise. Ce principe a été décrit par Appel et al. en 1976 pour la mesure de TC. Sur ce principe de base, une séparation entre OC et EC a été proposée par Johnson et Huntzicker en 1979 : OC est la fraction de TC volatilisée à 600°C sous hélium pur, EC est la fraction de TC volatilisée à 600°C sous une atmosphère composée de 98% d'hélium et 2% d'oxygène. Ceci constitue en fait la première définition pratique précise de EC et OC. Le noircissement des substrats au cours de l'analyse sous hélium pur à partir de 300°C a toutefois été rapidement constaté, ce qui montre qu'une partie du dépôt de OC est pyrolysée (c.à.d transformé en EC) au cours de l'analyse. Ce OC pyrolysé est ensuite brûlé quand l'oxygène est ajouté à l'hélium, et compté comme EC, induisant une surestimation de EC au détriment de OC (Johnson et al., 1981). Afin de corriger cet artéfact, une méthode thermo-optique est développée : la réflectance d'un faisceau LASER hélium-néon (632,8 nm) par l'échantillon est mesurée au cours de l'analyse. Durant l'analyse, la réflectance de l'échantillon diminue avec la pyrolyse de OC sous hélium. Quand O_2 est ajouté, la réflectance augmente à nouveau. On estime que la quantité de carbone mesurée sous O_2 avant que la réflectance n'atteigne son niveau initial du début d'analyse est du OC pyrolysé, et que le carbone mesuré après ce seuil est le EC véritable de l'échantillon (Huntzicker et al., 1982). De fait, la définition de OC est alors le carbone organique n'absorbant pas la lumière à la longueur d'onde utilisée, et EC est la somme du carbone organique et élémentaire absorbant cette longueur d'onde. Cette méthode, largement développée notamment dans les études de qualité de l'air aux USA, est appelée méthode TOR (Thermal/optical reflectance). Enfin, Chow et al. ont montré en 1993 que le résultat des analyses de EC et OC par les méthodes thermo-optiques dépendait notamment des programmes de température utilisés, de la méthode de correction de pyrolyse de OC, de la composition de l'échantillon lui-même.

Une méthode sensiblement différente, basée non pas sur le suivi de la réflectance mais de la transmittance du faisceau LASER (Thermo Optical Transmittance : TOT) a été développée pour la correction de la fraction pyrolysée (Birch and Cary, 1996). Pour des programmes de température similaires, Chow et al. (2001) montrent que la quantité de EC mesurée par la méthode TOR est plus faible, parfois de moitié, que celle mesurée par la méthode TOT. Les auteurs indiquent qu'il semble que la méthode TOT soit plus adaptée que la méthode TOR pour des échantillons "chargés" en EC, dans la mesure où la réflectance est trop faible dans le cas d'échantillons très noirs.

Les techniques de correction de la fraction pyrolysée impliquent cependant quelques hypothèses non encore vérifiées. Avec ces méthodes thermo-optiques, la correction de cette fraction pyrolysée est donc réalisée en mesurant la quantité de EC, brûlée sous atmosphère

oxydante, nécessaire pour retrouver la valeur initiale de transmittance ou reflectance du filtre (i.e. avant pyrolyse). Outre l'incertitude sur la mesure de la transmittance ou de la reflectance, la détermination de EC sur des filtres faiblement chargés en EC et fortement chargés en OC "pyrolysable" ou, inversement, pour des filtres faiblement chargés en OC et fortement en EC, reste délicate (Japar et al., 1984 ; Schmid et al., 2001). De plus, Yang et Yu (2002) soulignent que le type de correction réalisée n'est valable que si l'une des deux hypothèses suivantes est vérifiée :

- Soit la fraction de OC pyrolysée est brûlée avant EC présent initialement sur le filtre,
- Soit la fraction de OC pyrolysée et EC présent initialement sur le filtre ont le même coefficient d'absorption à la longueur d'onde utilisée.

Si l'une au moins de ces hypothèses n'est pas vérifiée, les auteurs montrent que les concentrations "vraies" en EC peuvent être surestimées ou sous estimées. Ils indiquent de plus que ces hypothèses ne sont toujours pas vérifiées pour des échantillons réels. Le principal inconvénient de cette méthode est que la correction de la fraction pyrolysée est basée sur des hypothèses dont nous savons qu'elles peuvent se révéler fausses.

D'autres méthodes sans correction de la fraction pyrolysée sont utilisées, le principe étant alors de minimiser cette pyrolyse. Plusieurs méthodes existent et ont été comparées lors d'un exercice d'intercomparaison des méthodes couramment utilisées en Europe (Schmid et al., 2001). Ces méthodes diffèrent entre elles de par les programmes de température, et font aussi éventuellement intervenir des extractions chimiques préalables à l'analyse. Cachier et al. (1989) décrivent une méthode couramment utilisée en Europe. Cette méthode est basée sur l'oxydation de l'échantillon à 340°C : la matière carbonée volatilisée est définie comme OC. Le carbone restant, défini comme EC, est volatilisé à 650°C. Cette méthode, permettant de réduire la pyrolyse de EC, donne des résultats cohérents avec les méthodes thermo-optiques pour des échantillons provenant de sites urbains, sans que l'on puisse évidemment montrer quelle est la méthode donnant la séparation entre EC et OC la plus "vraie". Le principal inconvénient de cette méthode est que si une fraction de OC est "oxydable" à une température supérieure à 340°C, elle sera comptée comme EC. Ceci dit, selon Schmid et al. (2001), les concentrations en EC mesurées en tenant compte de la pyrolyse sont abaissées d'environ 20% par rapport aux mesures sans correction, et l'écart type sur les mesures est lui aussi significativement réduit.

1.2.2.2.2. Incertitudes sur la détermination de TC, EC et OC

La mesure de TC est la seule pouvant être calibrée, en réalisant un dépôt d'une quantité connue de matière carbonée (par exemple du glucose, voir chapitre III) sur un filtre, et en l'analysant comme un échantillon atmosphérique classique. Schmid et al. (2001) montrent que l'accord sur cette mesure entre les différentes méthodes les plus courantes est bon, avec

généralement moins de 10% de déviation standard sur la moyenne des mesures de plusieurs échantillons par la plupart des méthodes utilisées actuellement.

La séparation entre OC et EC est plus délicate. L'absence d'échantillons standards réalistes de EC et OC est un point crucial : les différences constatées dans les exercices d'intercomparaisons indiquent des différences de résultat dans la séparation de EC et OC selon la méthode utilisée, sans pouvoir apporter de solution pour une mesure et une définition précise des fractions relatives de EC et OC (Chow et al., 1993, 2001; Schmid et al., 2001; Schauer et al., 2003). Shauer et al. (2003) précisent de plus, dans le cas de la méthode TOT, que la sensibilité de la séparation entre EC et OC est dépendante des programmes de température et des gaz vecteurs utilisés durant l'analyse, et que la magnitude de cette sensibilité est dépendante du type d'aérosol étudié. A ce jour, il est impossible d'estimer l'incertitude sur la séparation EC/OC, tout au plus savons nous qu'une valeur de OC est la différence entre TC et EC, et EC est compris entre 0 et la valeur de EC sans correction de pyrolyse. Il faut alors admettre qu'il existe une incertitude importante sur ce type de mesure, et que la comparaison de deux mesures de EC ou OC doit être faite en tenant compte des méthodes d'analyse utilisées. Les concentrations en OC étant généralement plus fortes que celles en EC, les incertitudes sont plus importantes sur les valeurs de EC.

Schmid et al. (2001) conseillent toutefois l'utilisation de méthodes avec correction de la pyrolyse de OC ou minimisant cette pyrolyse au cours de l'analyse. Au vu des résultats des diverses intercomparaisons et du nombre croissant d'études de la matière carbonée, Schauer et al. (2003) insistent sur la nécessité d'utiliser des protocoles d'analyse standardisés afin d'obtenir des résultats comparables entre les différents groupes de recherche, à défaut de résultats parfaitement calibrés. Lors de notre étude, nous avons utilisé une méthode TOT dérivée de celle décrite par Birch et Cary (1996) (voir chapitre III pour les détails techniques), qui est l'une des plus utilisées à ce jour.

Il est cependant nécessaire de préciser ici que les raisons qui font qu'elle est l'une des plus utilisées à ce jour sont purement pratiques : temps d'analyse relativement court, facilité d'utilisation, et appareillage "prêt à l'emploi" désormais disponible dans le commerce. Cela ne doit pas faire oublier que les outils de mesure de EC et OC nécessitent d'être améliorés, et que nous savons que la méthode TOT présente, comme les autres méthodes, de nombreuses incertitudes sur la séparation de EC et OC.

I.2.2.3. Relation OC-OM

La mesure de la masse de OM est nécessaire si l'on veut établir correctement la fermeture du bilan de masse de l'aérosol, c'est-à-dire évaluer la fraction massique de chacune de ses grandes composantes chimiques. Cependant, on a vu qu'il n'existe pas à l'heure actuelle

de méthode de mesure de la masse de OM, mais seulement de celle de OC. L'estimation de la masse de OM à partir d'une mesure de OC nécessite donc de connaître la masse moléculaire moyenne par masse de carbone de OM. Ce rapport varie selon les molécules, entre des valeurs inférieures à 1,1 pour certains alcènes et HAP à plus de 4,8 pour certaines amines (Turpin et Lim, 2001; Russel, 2003).

La connaissance de ce facteur de conversion peut passer par plusieurs voies, dont l'une est la spéciation de la matière organique particulaire (voir paragraphe I.2.1.2). On a vu cependant que cette méthode ne permettait de déterminer qu'une faible partie (généralement quelques dizaines de % en fraction massique) de cette matière organique. Turpin et Lim (2001) ont fait une synthèse des connaissances sur la détermination de ce facteur de conversion entre OC et OM. Les auteurs montrent que l'état d'oxydation (lié au vieillissement) de l'aérosol a tendance à augmenter la masse des molécules par masse de carbone de la matière organique. Ils recommandent ainsi l'utilisation d'un facteur de $1,6 \pm 0,2$ pour un aérosol de type urbain, et de $2,1 \pm 0,2$ pour un aérosol âgé ou de type non-urbain. Ils précisent de plus qu'un aérosol fortement influencé par des combustions de bois peut voir ce ratio augmenter jusqu'à $2,4 \pm 0,2$. Les auteurs notent le caractère approximatif de ces résultats, dans la mesure où la fraction de OM identifiée n'a probablement pas un poids moléculaire par poids de carbone représentatif de l'ensemble des molécules composant OM. En effet, les composés identifiés sont souvent les moins polaires, et la technique la plus couramment utilisée (GC/MS) ne permet pas d'éluer les composés multifonctionnels les plus polaires, c'est-à-dire bien souvent des composés ayant des rapports masse moléculaire sur masse de carbone les plus élevés. Hueberts et Charlson (2000) notent aussi que la majorité de OC est probablement soluble (voir paragraphe I.2.6) avec donc un caractère polaire, et dont le rapport OM/OC se situe généralement dans des gammes élevées. Russel (2003) considère que l'incertitude sur les résultats précédents est supérieure à 50%.

Une autre méthode passe par des mesures de groupements fonctionnels avec des méthodes spectroscopiques par FTIR (Turpin et al., 2000; Russel, 2003). En particulier, Russel (2003) montre que ce rapport pourrait être mesuré de manière plus précise en utilisant cette technique. Toutefois, peu d'échantillons ont encore été analysés par cette méthode, et en particulier, on ne dispose pas de mesure sur des échantillons réels caractéristiques de sites urbains ou de sources de combustion.

Finalement, il est clair que les ratios recommandés par Turpin et Lim (2001) restent des estimations basées sur très peu d'études et nous ne disposons pas d'information dans la littérature sur ce facteur de conversion pour des sites à priori comparables aux nôtres. Il est toutefois probable que l'utilisation d'un facteur de conversion unique pour tel ou tel type de site est une première approximation très grossière. En effet, ce facteur étant lié à la composition de OC, il est lié à ses sources, ses puits, et aux processus de vieillissement. Il est donc probable que, pour un site donné, ce facteur connaisse une évolution saisonnière et qu'il serait nécessaire d'en tenir compte pour disposer de résultats optimisés.

I.2.3. Carbone organique et élémentaire : sources et émissions globales

Le but de cette partie est de donner un aperçu de la diversité et de l'intensité des sources de EC et OC. Notre approche de OC étant, encore une fois, globale, c'est-à-dire sans spécification de sa composition chimique moléculaire, nous ne rentrerons pas dans le détail des émissions des composés spécifiques.

Il existe désormais des études globales des émissions de EC et OC, et le tableau I.2 regroupe (de manière non exhaustive) des flux estimés de OC et EC à l'échelle globale. Les auteurs indiquent en premier lieu qu'un grand nombre d'hypothèses ont été nécessaires pour l'établissement de ce type d'inventaire. Notons aussi que le terme COV employé ici désigne par abus de langage les COV non-méthaniques.

I.2.3.1. Sources et émissions globales d'OC

Les sources primaires des composés organiques particuliers sont multiples. Rogge et al (1996) et Schauer et al. (1996) rapportent plus d'une quarantaine de sources primaires différentes d'OC en milieu urbain (Los Angeles). En se basant sur les travaux menés par Gray et al. (1986) et Hildemann et al. (1991b), ils estiment les émissions journalières totales d'OC à approximativement 30 tonnes/jour, sur une surface de 80x80 km, à Los Angeles pour l'année 1982. Si ces données apparaissent relativement anciennes, elles constituent, néanmoins, le seul cadastre à petite échelle, disponible dans la littérature, concernant les émissions de OC.

	Flux estimé (Tg.an ⁻¹)*	Références
Carbone Organique (OC)		
Total	81	Lioussé et al, 1996
Combustion de biomasse	90	Kiehl et Rodhe, 1995**
Combustion de biomasse	45	Lioussé et al, 1996
Fuel fossile	28	Lioussé et al, 1996
Oxydation des COV biogéniques	8	Lioussé et al, 1996
Oxydation des COV biogéniques	18,5	Griffin et al, 1999a
Carbone élémentaire (EC)		
Total	10	Kiehl et Rodhe, 1995**
Total	12	Lioussé et al, 1996
Combustion de biomasse	5,6	Lioussé et al, 1996
Fuel fossile	6,6	Lioussé et al, 1996

tableau I-2: Estimations des émissions globales annuelles en EC et OC; *: 1Tg = 10¹² g; **: d'après Seinfeld et Pandis, 1998.

I.2.3.1.2. Emissions anthropiques primaires

OC	Emissions (mg/kg)	Observations	Références
Sources véhiculaires			
<i>Essence</i>			
Véhicules légers			
catalysés	37 (3,2) ^a	9 véhicules (1986-1994) ^{b, c}	Schauer et al., 2002a
Véhicules légers			
non catalysés	5700 (497) ^a	2 véhicules (1969-1970) ^{b, c}	Schauer et al., 2002a
<i>Diesel</i>			
Camionnettes	140 (56) ^a	2 camionnettes (1995) ^{b, c}	Schauer et al., 1999b
Poids lourds	530 (133) ^a	2 poids lourds (1987) ^{b, c}	Rogge et al., 1993a
Combustion de biomasse			
Feux de cheminée	5320	Pin	Schauer et al., 2001
	3010	Chêne	Schauer et al., 2001
	3710	Eucalyptus	Schauer et al., 2001
Combustion			
conifères	14100(1495-46908) ^d	13 types de bois + branchages	Oros et Simoneit., 2001a
Combustion arbres			
à feuilles caduques	12230 (2051-25476) ^d	5 types de bois + branchages	Oros et Simoneit., 2001b
Combustion de Charbon	11540 (5200-17800) ^d	4 types de charbon	Oros et Simoneit., 2000
Sources domestiques			
Cuisson viande			
(grillade)	10640 ^e	Sur barbecue à gaz	Schauer et al., 1999a
Friture	8200-17200 ^f	Cuisson de légumes	Schauer et al., 2002b
		2 huiles naturelles testées	

tableau I-3: Facteurs d'émissions en OC [mg/kg(combustible)] pour différents type de sources. a : valeur entre parenthèse correspond au facteur d'émission en mg.km⁻¹ rapportée par l'auteur : la conversion en mg/kg est réalisée comme pour le tableau I.4; b : année de fabrication des véhicules ; c : émissions calculées sur banc d'essai selon la procédure américaine FTP (Federal Test Procedure) : cycle urbain ; d : valeur min et valeur max ; e : en mg d'OC /kg de viande grillée ; f : en mg d'OC / kg de légumes frits.

Les émissions véhiculaires directes (combustion des carburants) constituent, tous types de véhicules confondus, l'une des principales sources des émissions d'OC et en représentaient environ 20% en 1982 à Los Angeles, d'après Gray et al. (1986). Les émissions des véhicules diesel et essence contribuent respectivement à 6 et 14% dans ces mêmes conditions. Cependant, dans cette étude, les véhicules non catalysés, quasi absents aujourd'hui

du parc automobile, participent à plus de 80% des émissions d'OC dues aux véhicules essence. L'importance de la contribution des véhicules non catalysés est, en partie, liée à des facteurs d'émission en OC 100 à 150 fois supérieurs à ceux mesurés pour les véhicules catalysés (tableau I.3). On remarque également des facteurs d'émission supérieurs d'un ordre de grandeur pour les véhicules diesel et particulièrement pour les poids lourds, comparés à ceux des véhicules catalysés essence.

Le trafic véhiculaire est également responsable d'émissions indirectes par la mise en suspension de débris de pneu et de plaquettes de frein, et de poussières des routes. Ces émissions sont potentiellement très importantes et leur contribution aux émissions d'OC a été estimée à près de 20% (Rogge et al., 1996 ; Schauer et al., 1996). Rogge et al. (1993e) rapportent un taux moyen d'usure de bande de roulement pour un pneu compris entre 0,006 et 0,09 g.km⁻¹, dépendant de la nature du revêtement de la chaussée, des conditions de circulation (vitesse, freinage...), et des caractéristiques du pneu (neuf, rechapé, pression...). Ces émissions se font essentiellement par l'intermédiaire de grosses particules au temps de vie relativement court.

La troisième source dominante est constituée par les émissions liées à la préparation de la nourriture et principalement la cuisson des viandes (grillade) et l'usage de friture pour la cuisson des légumes. Elle représente, toujours pour l'étude menée à Los Angeles en 1982, 21% des émissions totales d'OC. Cette estimation est corroborée par Schauer et al. (1999a, 2002c) qui ont mis en évidence des facteurs d'émissions très importants pour ces deux sources. Ils sont estimés, en effet, à 10,6 g d'OC émis par kilogramme de viande grillée et entre 8,2 et 17,2 g/kg de légumes frits mais ces facteurs d'émission dépendent très étroitement du temps de cuisson, de la quantité de graisses contenue dans les viandes ou encore de la présence de systèmes d'éliminations (hottes aspirantes...) (Schauer et al., 1999a, 2002c), ainsi que des habitudes culinaires culturelles.

Les combustions de bois à usage domestique sont également fortement émettrices de particules organiques et présentent des facteurs d'émission globalement compris entre 3 et 46 g/kg de combustible brûlé (tableau I.2). Ces taux d'émissions sont très variables et dépendent, comme pour EC, du type de combustible, de la nature de la combustion et du taux d'humidité. Selon les valeurs rapportées par Schauer et al. (1996) et Rogge et al. (1996), cette source contribuerait à 21% des émissions (Los Angeles, en 1982). Néanmoins, les combustions de biomasse, à un niveau planétaire (feux de savanes et de la forêt tropicale, pratiques d'écobuage), constituent une source d'OC deux fois plus importante que celle liée aux combustions de fuel fossile (Lioussé et al., 1996) (tableau I.2). Les combustions de bois à usage domestique ne représentent, en effet, que moins de 20% de l'OC émis par les combustions de biomasse (Lioussé et al., 1996).

La combustion de charbon présente également de forts taux d'émissions en OC (11,5 g/kg), comparables à ceux des feux de bois. Néanmoins, la faible utilisation dans les pays occidentaux ne fait pas de ce type d'émission une source prédominante dans les villes de ces pays. La participation de cette source a été estimée à 76 kg/jour (Los Angeles, en 1982), soit moins de 0,2 % des émissions d'OC.

Les différentes autres sources anthropiques potentiellement importantes sont industrielles (industrie du pétrole, chimique, métallurgique...), la combustion du tabac (2,7% des émissions totales soit approximativement la contribution des véhicules essence catalysés, (Los Angeles, en 1982)), et la combustion de gaz naturel par les appareillages ménagers (0,1% des émissions totales, Los Angeles en 1982). Rogge et al. (1993c) estiment le facteur d'émission en fines particules ($D_p < 2\mu\text{m}$) pour cette source à 45 ng/kJ.

Il faut noter que les facteurs d'émissions réels correspondant aux émissions actuelles dans les vallées alpines sont sans doute sensiblement différents de ceux obtenus dans ces études (carburants américains, types de moteurs un peu anciens, conditions environnementales spécifiques,...). Ce genre d'étude n'est cependant pas disponible, à notre connaissance, ni pour notre cadre d'étude, ni même pour des environnements récents européens.

1.2.3.1.3. Emissions naturelles primaires

La source naturelle primaire d'OC est principalement liée à l'activité végétale, avec l'émission de cires par respiration ou par abrasion mécanique du vent sur les feuilles (Rogge et al., 1993d). Ces cires sont abondantes dans les végétaux terrestres et sont caractérisées par des microcristaux ou des tubes creux de dimension micronique ou submicronique. Elles jouent un rôle physiologique prépondérant dans la rétention d'eau (Rogge et al., 1993d, 1996). Il est à l'heure actuelle encore très délicat d'appréhender les facteurs d'émissions associés à cette source. Des méthodes de détermination indirectes, basées sur l'empreinte chimique de l'OC et sur des équations du bilan de matière, ont mis en évidence des contributions relativement modestes de ces cires végétales à l'OC ambiant, dans les atmosphères urbaines. Elles sont estimées entre 0,5 et 2% de OC à Los Angeles (Schauer et al., 1996, 2002b). Néanmoins, l'importance des cires végétales a été montrée dans les processus de formation de l'OC lors des combustions de biomasse (Standley et Simoneit, 1987; Abas et al., 1995; Oros et Simoneit, 2001a, b).

Une autre source d'émissions naturelles consiste en la resuspension de débris de végétaux (morts ou vivants), de pollens, de spores (Rogge et al., 1993d). Finalement, l'activité bactérienne et phytoplanktonique joue un rôle dans les émissions d'OC dans l'atmosphère et

essentiellement en milieu marin (Sicre et al., 1987; Simo et al., 1991; Ciccioli et al., 1994). Son importance reste encore spéculative (Jacobson et al., 2000).

1.2.3.1.4. Aérosols organiques secondaires (AOS) : processus de formation

« *La formation de l'aérosol organique secondaire (AOS) dans l'atmosphère consiste en un transfert de masse vers la phase particulaire des produits d'oxydation, à faible tension de vapeur, des composés organiques volatils (COV)* » (Seinfeld et Pandis, 1998).

Derrière l'apparente simplicité de cette définition, se dissimulent une kyrielle de processus éminemment complexes qui demeurent encore mal compris malgré les nombreuses études dont ils ont fait l'objet au cours de ces dix dernières années. L'étude de ces processus suscite actuellement un très grand intérêt au sein de la communauté scientifique. Il se focalise principalement sur les mécanismes de formations des aérosols organiques secondaires à partir de deux catégories de précurseurs organiques gazeux : les COV biogéniques et les COV anthropiques. La formation et la composition de l'aérosol organique secondaire vont dépendre en particulier de la réactivité et des mécanismes d'oxydation des COV parents ainsi que de la capacité de transfert des produits d'oxydation formés, de la phase gazeuse vers la phase particulaire (entre autre par des processus de nucléation et/ou d'adsorption/absorption sur des particules préexistantes).

Le but de cette partie n'est pas de faire un bilan exhaustif des mécanismes connus d'oxydation des COV et de leur transfert vers la phase particulaire. Il faudrait pour cela entrer dans le détail de la spéciation chimique des COV étudiés et de la MOP (matière organique particulaire). Notre étude est une étude globale de OC, et notre approche de la fraction secondaire de OC, décrite dans le paragraphe I.2.5, n'est pas basée sur une approche faisant intervenir la spécification de la MOP. Le but de cette partie est donc de donner un aperçu des connaissances actuelles, c'est-à-dire des sources de COV, et des principaux mécanismes connus à ce jour et semblant gouverner la formation d'AOS.

COV Biogéniques :

Les émissions globales des COV biogéniques sont estimées entre 491 et 1150 Tg(C).an⁻¹ (Guenther et al., 1995; Müller, 1992). En France, les émissions naturelles de COV par les forêts et prairies dites "naturelles" sont estimées par le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique, <http://www.citepa.org/index.htm>) à environ 1400 kT.an⁻¹. Les différentes estimations du flux global d'AOS formé à partir de ces précurseurs biogéniques dans l'atmosphère sont très variables (Tableau XX). Andreae et Crutzen (1997) l'estiment entre 30 et 270 Tg.an⁻¹ tandis que Liousse et al. (1996) et Griffin et al (1999a) l'évaluent respectivement à 8 Tg.an⁻¹ et 18,5 Tg.an⁻¹. Si ces différents auteurs

s'accordent sur les quantités des COV biogéniques injectées annuellement dans l'atmosphère, leurs estimations divergent essentiellement sur le taux moyen de formation d'AOS. Liousse et al. (1996) considèrent que 5% de la masse des COV émis sera convertie en aérosols secondaires tandis que Andreae et Crutzen (1997) estiment un taux moyen compris entre 5 et 40%. Griffin et al. (1999a) effectuent quant à eux leurs calculs en différenciant les COV en quelques classes et en appliquant un taux spécifique pour chacune d'elles. Cependant, ces taux d'oxydation résultent de mesures en chambres de simulation, et leur validité en atmosphère réelle est encore à vérifier. Ainsi, il a récemment été montré en atmosphère naturelle que l'oxydation de l'isoprène constituait elle aussi une source d'AOS au même titre que celle des terpènes (Claeys et al., 2004), contrairement à des résultats passés (Guenther et al., 1995). Cette voie de production via les espèces biogéniques reste à ce jour l'une des moins bien estimées pour la matière organique particulaire atmosphérique.

COV Anthropiques :

Les émissions mondiales de COV d'origine anthropique sont estimées à environ 98 Tg(C).an⁻¹, soit entre 5 et 20% des émissions totales de COV (Guenther et al., 1995 ; Müller, 1992). D'après le CITEPA, le niveau d'émission des COV anthropiques en France est estimé à 1550 kT en 2002. Ce niveau diminue régulièrement depuis 1988 où il atteignait plus de 2700 kT, soit une baisse de 44% environ sur la période 1988-2002. Cette estimation est donc, pour la France, équivalente à celle des émissions naturelles. A l'exception des moteurs des véhicules routiers, les COV sont émis en faible quantité par la combustion des énergies fossiles. L'émission spécifique est généralement plus importante pour ce qui concerne l'utilisation de la biomasse. Par ailleurs, une part importante des émissions provient du phénomène d'évaporation au cours de la fabrication et de la mise en œuvre de produits contenant des solvants.

En France métropolitaine en 1988, le secteur le plus émetteur de COV était le transport routier (43% des émissions totales), suivi de l'industrie manufacturière (25%) et enfin le secteur résidentiel/tertiaire (14%). Ces tendances sont inversées en 2002. Le premier secteur émetteur est le secteur de l'industrie manufacturière (31% des émissions en France métropolitaine en 2002) suivi par le secteur transport routier (24%) et enfin le secteur résidentiel/tertiaire (22%). Les baisses observées dans le secteur du transport routier et de la transformation d'énergie traduisent les progrès obtenus dans le stockage et la distribution des hydrocarbures ainsi que par l'équipement des véhicules routiers en pots catalytiques depuis 1993.

Les composés aromatiques représentent en moyenne 45% des COV et sont constitués en majorité par les BTEX (benzène, toluène, xylènes (o,m,p), et éthylbenzène) (Jang et Kamens, 2001). Notons que le benzène est actuellement le seul COV dont la concentration atmosphérique soit soumise à une réglementation. Les BTEX sont émis très majoritairement

par les véhicules (diesel et essence). Leur étude en tant que précurseurs d'aérosols secondaires revêt donc une importance fondamentale pour une compréhension plus fine des mécanismes de pollution dans les grandes agglomérations (production d'ozone, *smog* photochimique..) et donc, à terme, à l'instauration de politiques efficaces limitant ces phénomènes et leurs effets, principalement d'ordre sanitaire. Même si, à l'heure actuelle, il est encore délicat de quantifier directement l'importance réelle du rôle joué par ces composés dans la formation de particules secondaires, leur influence potentielle paraît importante (Odum et al., 1996 ;1997a,b)

Oxydation des COV :

L'oxydation des COV en phase gazeuse est initiée principalement par le radical hydroxyle (OH^\bullet), l'ozone (O_3) et le radical nitrate (NO_3^\bullet). Ces différents mécanismes sont complexes et des incertitudes significatives demeurent sur les processus réactionnels des COV biogéniques et anthropiques dans l'atmosphère. Les mécanismes d'oxydation des COV ont fait l'objet de nombreux ouvrages et articles de synthèse, dont notamment ceux de Jenkin et Clemitshaw (2000), Calogirou et al. (1999b), et Seinfeld et Pandis (1998). Les processus d'oxydation des COV en phase gazeuse forment une grande variété de produits d'oxydation de première génération. Les produits d'oxydation des COV sont généralement moins volatils que les produits parents, car de poids moléculaire plus important et comportant un ou plusieurs groupements fonctionnels polaires. Ces groupements fonctionnels tendent à abaisser la volatilité des produits de dégradation. Les produits d'oxydation ainsi formés vont potentiellement se transférer vers la phase particulaire. Ce processus est, par ailleurs, concurrencé par l'oxydation en phase gazeuse des produits de la première génération, formant de nouveaux composés polyfonctionnels.

Processus de transfert vers la phase particulaire:

Deux mécanismes de transfert sont possibles : la nucléation et l'adsorption sur des particules préexistantes.

Les phénomènes de nucléation impliquent que les produits de dégradation soient très peu volatils et, a priori, que leurs concentrations excèdent leur concentration de vapeur saturante dans les conditions atmosphériques. De tels phénomènes ont été mis en évidence par Kavouras et al. (1999b) lors d'une étude menée dans une forêt d'eucalyptus (Portugal), ou encore par Hurley et al. (2001) et Clifford et al. (2002) lors d'expériences menées sur l'oxydation de certains composés aromatiques. Ces processus ont maintenant été mis en évidence pour différents types de milieux, allant de la forêt boréale au milieu marin en passant par des sites urbains. Les nouvelles particules, formées par nucléation, ont un diamètre initial typiquement de l'ordre de quelques nanomètres et grossissent par l'intermédiaire de différents processus (coagulation, adsorption de composés gazeux...) pour atteindre un diamètre de

quelques dizaines voir quelques centaines de nanomètres (Kavouras et al., 1998-1999b ; Hurley et al., 2001 ; Clifford et al., 2002).

Les phénomènes d'adsorption et d'équilibre gaz/particules en relation avec l'aérosol organique secondaire sont, d'un point de vue théorique, beaucoup mieux appréhendés que les processus de nucléation, principalement grâce aux travaux menés par Pankow (1994), Odum (1996 ; 1997a-b), Hoffmann et al. (1997) ; Griffin et al. (1999b) ; Kamens et Jaoui (2001) ; Pankow et al. (2001), ou encore Seinfeld et al. (2001).

Les processus de transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire sont habituellement quantifiés par l'intermédiaire du taux de transfert Y :

$$Y = \frac{\Delta M_0}{\Delta ROG}$$

où ΔM_0 caractérise l'augmentation de la concentration de la phase particulaire ($\mu\text{g.m}^{-3}$) pour une quantité ΔROG (ROG pour "Reactive Organic Gas") de composés organiques volatils ayant réagi. Y peut être défini pour un produit de dégradation (Y_i) ou représenter l'ensemble des produits d'oxydation (ΣY_i). Ces taux de transfert sont déterminés expérimentalement à partir d'études menées en chambre de simulation. Ils présentent une très grande variabilité selon les études et dépendent très fortement des conditions expérimentales utilisées (température, humidité relative, concentrations initiales des précurseurs gazeux et des oxydants, présence ou non de particules initiales et de NO_x). La majeure partie de ces études ont pour l'instant été conduites sans particules initiales dans le système, ce qui est assez éloigné des conditions atmosphériques réelles.

Sheehan et Bowman (2001) estiment qu'une baisse de 10°C de la température augmente le taux de formation des AOS de 20 à 150%, dépendant de l'enthalpie de vaporisation des composés. De même, pour le système α -pinene/ O_3 , Kamens et Jaoui (2001) ont calculé qu'une variation de température de 10°C engendrait une modification de Y d'un facteur 1,5-2. L'influence de la quantité de vapeur d'eau semble moins prépondérante (Kamens et Jaoui, 2001), mais dépend de l'hydrophobicité des composés. Plus le composé est hydrophile, plus une augmentation de l'humidité relative favorisera sa condensation sur la phase particulaire (Seinfeld et al., 2001). Hoffmann et al. (1997), Griffin et al. (1999b), Odum et al. (1996 ; 1997a, b), ainsi que Yu et al. (1999a) ont de plus montré que plus le ΔM_0 est grand (c'est-à-dire plus la phase particulaire est riche en composés organiques) plus les processus d'adsorption sont importants, suggérant un mécanisme rétroactif positif. Enfin, Jang et al. (2002) ont récemment mis en évidence l'influence de l'acidité de la particule sur le taux de transfert des carbonyles. Leurs résultats suggèrent fortement que les acides inorganiques (comme H_2SO_4) catalysent des réactions hétérogènes avec les carbonyles, augmentant de façon très significative la production d'AOS. Ce résultat est très important et montre que la formation d'AOS dépend, non seulement des constituants organiques et des paramètres

physiques ambiants, mais également de la composition de la fraction inorganique des particules.

Conclusion :

En pratique, l'étude des processus de formation des AOS est donc basée sur l'étude de l'oxydation de certains COV spécifiques, reconnus ou soupçonnés d'intérêt atmosphérique. De plus, ces études de formation de l'aérosol secondaire sont très généralement des études théoriques ou réalisées en chambre de simulation, et celles menées en atmosphère réelle sont peu nombreuses. Toutefois, un certain nombre de processus ont été mis au jour. Même si de grands progrès ont été réalisés, la multitude et la complexité des phénomènes restant à étudier sont encore très grandes si l'on veut disposer d'une vision cohérente de l'ensemble des mécanismes d'oxydation des COV et de formation des AOS en atmosphère réelle.

Finalement, l'estimation de la quantité totale d'AOS formée à partir d'une quantité de COV donnée (rendement) est obtenue de manière empirique, à partir des taux de formation mesurés sur les études de composés spécifiques, dans les conditions explicitées précédemment. Les connaissances sur les cinétiques de réactions et le nombre de produits identifiés sont trop faibles pour permettre une modélisation réaliste des processus chimiques mis en jeu (Turpin et al., 2000). D'après ces auteurs, une des plus grande limites actuelles des modèles atmosphériques est donc qu'ils simulent la formation d'une masse de composés organiques secondaires plutôt que sa composition réaliste.

I.2.3.2. Sources et émissions globales d'EC

Les estimations des émissions globales en EC sont de l'ordre de 10-12 millions de tonnes par an (tableau I.4). Selon Liousse et al. (1996) les émissions en EC se répartissent équitablement entre les combustions de fuel fossile ($6,6 \text{ Tg.an}^{-1}$) et la combustion de biomasse ($5,6 \text{ Tg.an}^{-1}$). En se basant sur des émissions totales en particules de l'ordre de 3 milliards de tonnes, l'EC ne représente alors qu'à peine 0,5% du flux total. Les émissions ne sont cependant pas réparties uniformément à la surface de la planète. La figure I.5 présente la répartition spatiale des émissions de carbone *black* pour l'hémisphère Nord.

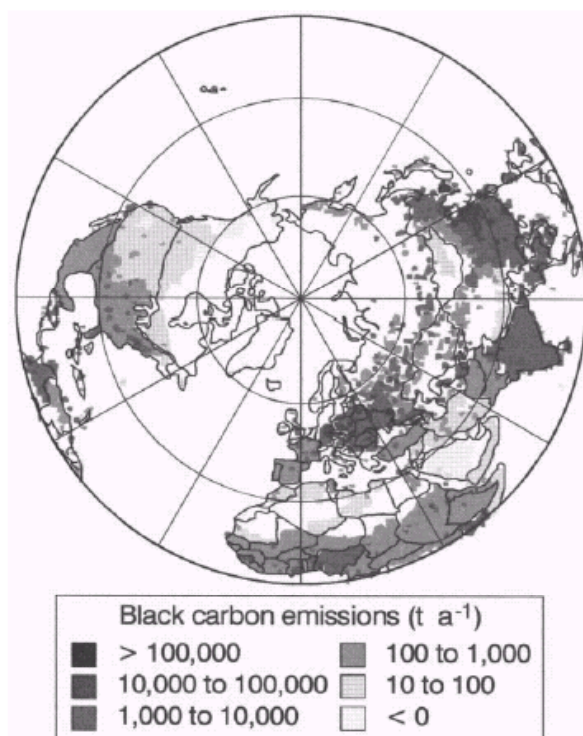


figure I-5: Distribution spatiale des émissions de carbone *black* en 1985 issue de la base de données « Global Emissions Inventory Activity (GEIA) » (d'après Macdonald et al., 2000).

Les émissions sont concentrées sur des zones géographiques réduites. Ces zones sont soit densément peuplées comme l'Inde, la Chine, l'Amérique du Nord et l'Europe (particulièrement l'Europe de l'Est), soit caractérisées par des combustions de biomasse importantes (comme l'Afrique sub-saharienne et l'Amérique du Sud). A l'échelle globale, les feux de savane et de la forêt tropicale constituent des sources d'émission très importantes pour le carbone élémentaire. Cumulées, elles sont estimées entre 2,2 (Yamasoe et al., 2000) et 4,1 Tg.an⁻¹ (Lioussé et al., 1996).

Les facteurs d'émission des principales sources d'EC (feux de savanes exclus) sont présentés dans le tableau I.4. Dans les centres urbains, la source véhiculaire est généralement prépondérante. Pour cette classe de sources, les facteurs d'émission sont très variables et dépendent du carburant utilisé, du type de véhicules (véhicules légers, poids lourds), des caractéristiques moteur (puissance, cylindrée..), et des caractéristiques de son utilisation (départ à froid, pentes, altitude, concentration en O₂...). Les valeurs rapportées dans le tableau I.4 ne constituent ainsi que des ordres de grandeur. Néanmoins, et conformément aux observations quotidiennes, les véhicules diesel sont fortement émetteurs de suies. Ils rejettent dans l'atmosphère globalement entre 15 et 150 fois plus de carbone élémentaire que les véhicules essence. On remarque également que l'utilisation de pots d'échappement catalytiques a fait chuter les émissions d'un facteur voisin de 10 pour les véhicules essence.

EC	Emissions (mg/kg)	Observations	Références
Sources véhiculaires			
<u>Essence</u>			
Véhicules légers catalysés	9 (0,8)^a	9 véhicules (1986-1994) ^{b, c}	Schauer et al., 2002a
Véhicules légers non catalysés	95 (8,3)^a	2 véhicules (1969-1970) ^{b, c}	Schauer et al., 2002a
<u>Diesel</u>			
Camionnettes	145 (57)^a	2 camionnettes (1995) ^{b, c}	Schauer et al., 1999b
Poids lourds	640 (165)^a	2 poids lourds (1987) ^{b, c}	Rogge et al., 1993a
<u>Estimations à partir de prélèvements réalisés en tunnel</u>			
Véhicules légers	30	Tun. Caldecott (San Francisco)	Miguel et al., 1998
Poids lourds	1440	Tun. Caldecott (San Francisco)	Miguel et al., 1998
Combustion de biomasse			
Feux de cheminée	130	Pin	Schauer et al., 2001
	160	Chêne	Schauer et al., 2001
	220	Eucalyptus	Schauer et al., 2001
Combustion conifères	430 (60-1660)^d	13 types de bois + branchages	Oros et Simoneit., 2001a
Combustion arbres à feuilles caduques	640 (145-1855)^d	5 types de bois + branchages	Oros et Simoneit., 2001b
Combustion de Charbon	560 (170-1370)^d	4 types de charbon	Oros et Simoneit., 2000

tableau I-4: Facteurs d'émissions en EC [mg/kg(combustible)] pour différents type de sources. a : valeur entre parenthèse correspondant au facteur d'émission en mg.km⁻¹ rapportée par l'auteur : la conversion en mg/kg est réalisée en considérant comme densité de l'essence et du diesel respectivement 743 et 830 g.L⁻¹ (Miguel et al., 1998). Les consommations prises en compte sont 8,5 km.L⁻¹ pour les véhicules légers essence, 2,12 km.L⁻¹ pour les camionnettes diesel (assimilées ici à des véhicules légers) (Miguel et al, 1998) et 3,12 km.L⁻¹ pour les poids lourds (Rogge et al., 1993a); b : année de fabrication des véhicules; c : émissions calculées sur banc d'essai selon la procédure américaine FTP (Federal Test Procedure) : cycle urbain; d : valeur min et valeur max.

Les combustions de bois sont également fortement émettrices de carbone élémentaire. Leurs facteurs d'émission sont de l'ordre de ceux observés pour les véhicules diesel et globalement compris entre 60 et 1855 mg.kg⁻¹. Elles présentent également une très importante variabilité liée principalement à la nature de la combustion (feux couvants, ou avec flammes), au type de combustible (bois dur, bois tendre, présence de feuillage) et au degré d'humidité du combustible (Liousse et al., 1996 ; Oros et Simoneit, 2001a, b). Au regard des facteurs d'émission du tableau I.2, la combustion de bois durs (arbres à feuilles caduques) émet

sensiblement plus de suie que celle de bois tendres (conifères). Egalement, pour chacune de ces natures de combustible, la présence de feuillage accroît les émissions d'un facteur voisin de 4. Enfin, Yamasoe et al. (2000) estiment que les combustions de type feux couvant (*smoldering*) émettent des particules approximativement deux fois moins riches en EC que celles émises lors de feux avec flammes (*flaming*). Les feux de cheminé seraient un peu moins émetteurs que les feux « extérieurs ».

I.2.4. Carbone organique et élémentaire : concentrations atmosphériques

Le but de cette partie n'est pas de faire un bilan exhaustif de toutes les mesures de OC et EC existantes, mais de donner un aperçu des gammes de concentrations rencontrées dans différents milieux, puis de focaliser l'attention sur des sites à priori assez comparables aux nôtres.

I.2.4.1. Concentrations atmosphériques générales

Le tableau I.5 récapitule quelques données de EC et OC mesurées sur divers sites de par le monde, et illustre bien la diversité des concentrations en matière carbonée qui peuvent être rencontrées dans différents environnements. Sur les sites les plus reculés (c'est-à-dire pour des sites très éloignés des sources de matière carbonée, comme au milieu de l'Océan Atlantique, au Pôle Sud ou à la Jungfrauoch, (3454 mètres d'altitude, troposphère libre)), les concentrations en EC et OC sont très modestes, avec des valeurs largement inférieures au $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Le site du Puy de Dôme présente des concentrations en EC et OC sensiblement supérieures, malgré son altitude (environ 1400 mètres). Sellegri et al. (2004) indiquent que la concentration de composés carbonés augmente au Puy de Dôme quand la masse d'air est sous influence continentale. Il est intéressant de noter que l'influence anthropique ne se traduit pas sur ce site par une augmentation de la proportion de fraction carbonée dans l'aérosol, mais seulement par celle de sa concentration absolue.

Enfin, plus près des sources, la matière carbonée est l'un, sinon le, constituant majeur de l'aérosol, et ce en particulier dans les zones où se posent des problèmes de pollution par les particules. Les études *in situ* de la matière carbonée sont généralement motivées par ce type de problème, et sont donc conduites le plus souvent dans ces zones, et de plus dans des pays pouvant financer ce type d'étude. Il en résulte un grand nombre de mesures pour les régions les plus développées, comme les USA, l'Europe occidentale, Honk Hong... à comparé du reste du monde, où des conditions très élevées existent pourtant, comme par exemple à Santiago (Chili) où les concentrations en PM_{10} d'origine anthropique dépassent couramment les $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Didyk et al., 2000), ou même d'autres pays où aucune mesure ne semble publiée à notre connaissance, comme le Nicaragua ou l'Afghanistan par exemple.

Site	Masse de PM	EC	OC	Ref
Océan Atlantique (site reculé)	-	0,005	0,8	dans Didyk et al., 2000
Pole Sud (site reculé)	0,2 (TSP)	0,0015	-	Hansen et al., 1998
Jungfraujoch (altitude, Suisse)	-	0,002-0,42	0,02-0,61	Lavanchy et al., 1999
Puy de Dôme (continental de fond, France)	-	0,8	2,3	Sellegrì et al., 2004
K-pusztà (rural, Hongrie)	-	0,8	7,6	Krivácsy et al., 2001
Brisbane (urbain, Australie)	26,6 (PM ₁₀)	2,9	2,75	Chan et al., 1999
Mira Loma (semi-urbain, USA, CA)	41,8 (PM _{2,5})	2,1	10,8	Na et al., 2004
Pékin (urbain, Chine)	115 (PM _{2,5})	3,8	6,6	He et al., 2001
Sao Paulo (urbain, Brésil)	30,2 (PM _{2,5})	7,6	15,8	Castanho et Artaxo, 2001
Santiago (urbain, Chili)	250 (PM ₁₀)	30,6	52,4	Didyk et al., 2000

tableau I-5: Concentrations moyennes en PM, OC et EC sur quelques sites de par le monde, toutes les concentrations sont données en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Au vu du nombre d'études sur des sites influencés directement par les émissions naturelles ou anthropiques, et pour discuter des niveaux de concentrations de EC et OC rencontrés sur ces types de sites (en vue de la comparaison avec les sites de notre étude), il nous faut rechercher au maximum des études comparables à la nôtre. Les spécificités de notre étude sont essentiellement de deux types : les types de sites étudiés, et l'amplitude de la série de données, de par sa durée et sa résolution.

Plus précisément, nos sites sont caractérisés par des températures moyennes journalières négatives en hiver, et sont situés dans des villes de moyenne importance mais contraints aux phénomènes dynamiques de fond de vallée étroites (schématiquement, des brises thermiques en été et des inversions de température en hiver) et à une activité humaine (tourisme, trafic routier) importante (voir chapitre II). L'étude de ce type de site, en ce qui concerne les basses températures hivernales, et les contraintes topographique alentour, est très peu courante dans la littérature.

Concernant l'amplitude des séries de données, nous disposons de deux séries de données s'étalant sur plus de 2 ans. La encore, ce type d'étude est relativement rare. Toutefois, les résultats des études sur un long terme en Europe ont été récapitulés dans Putaud et al. (2004). Ceci nous donne donc une base de comparaison suffisante pour notre étude, que nous complétons avec quelques autres études.

I.2.4.2. Carbone élémentaire

Les concentrations atmosphériques en carbone élémentaire sont globalement comprises entre quelques $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ et $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (tableau I.5). Les plus élevées sont rencontrées dans les milieux urbains densément peuplés et peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ dans des villes comme Santiago (Chili) (Didyk et al., 2000). Néanmoins, de tels niveaux de concentrations demeurent relativement exceptionnels dans la littérature. Les

milieux urbains où sont menées la plupart des études sont, plus classiquement, caractérisés par des concentrations comprises entre 1 et 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (Rogge et al., 1993b ; Venkataraman et Friedlander, 1994 ; Kuhlbusch et al., 1998 ; Didyk et al., 2000 ; Kendall et al., 2001 ; Höller et al., 2002).

Site	Période	EC ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	EC/PM ₁₀ (%)	OC ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	OC/PM ₁₀ (%)	Ref.
Ruraux						
K-pusztá (Hongrie)	Juin-Sept 96	0,6	2,5	5,0	21,0	2
San Pietro (Vallée du Po –Italie)	Juin-Sept 96	1,0	2,5	6,2	16,0	2
Chaumont (Suisse)	Jan 98-Mar 99	0,6	5,5	1,2	11,5	1
Monagrega (Espagne)	Mar 99-Jul 00	0,6	3,7	1,6	9,3	1
Illmitz (Autriche)	Oct 99-Oct 00	2,0	8,3	3,9	16,1	1
Sub-urbain						
Gif sur Yvette (France)	84-87	2,2	nd	7,5	nd	3
Waasmunster (Belgique)	Jul 94-Nov 95	1,5	3,8	nd	nd	1
Melpitz 96-99 (Autriche)	1996-1999	1,3	5,3	nd	nd	1
Ispra (Italie)	Fev 00-Dec 00	1,5	5,1	5,8	19,7	1
Urbain						
Paris (France)	84-87	4,6	nd	16,4	nd	3
Zurich (Suisse)	Jan 98-Mar 99	2,1	8,5	3,6	14,6	1
Bale (Suisse)	Jan 98-Mar 99	2,0	7,6	3,6	13,8	1
Gand (Belgique)	93-94, 99	2,0	5,0	nd	nd	1
Bologne (Italie)	Jan 00- Dec 00	3,0	6,9	6,6	15,0	1
Marseille (France)	Juin-Juillet 01	1,2	3,4	4,9	13,8	1
Proximité d'une artère de circulation						
Barcelone (Espagne)	Jun 99-Jun 00	3,1	5,9	8,8	16,7	1
Berne (Suisse)	Jan 98-Mar 99	5,7	14,1	6,5	16,1	1
Vienne (Autriche)	Oct 99-Oct 00	10,7	19,6	7,6	13,9	1
Paris (France)	Août-Oct. 1997	13,6	23	34,6	60,0	4

tableau I-6: Concentrations atmosphériques de EC et OC et contributions massiques aux PM₁₀ en Europe; 1 : d'après Putaud et al., 2004 et références incluses; 2 : Zappoli et al., 1999; 3 : Brémond et al., 1989; 4 : Ruellan et Cachier, 2001.

Pour les métropoles européennes (tableau I.6), les concentrations atmosphériques de l'EC sont sensiblement moins élevées et comprises entre 1 et 5 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Cependant, au sein même d'une ville, les niveaux de EC présentent une importante variabilité spatiale. Ainsi, au voisinage des artères de circulation les concentrations sont beaucoup plus élevées, jusqu'à un facteur voisin de 4, par rapport aux sites de fond urbains. Dans les atmosphères rurales ou

continentales européennes, les concentrations d'EC sont typiquement inférieures au $\mu\text{g.m}^{-3}$. Ces différents résultats témoignent de la relation étroite existant entre concentration en EC et proximité des sources de pollution par les combustions.

En termes de contribution aux PM_{10} , EC représente, pour les villes européennes, globalement entre 3 et 12% de la masse des particules. Une contribution massique aux PM_{10} de l'ordre de 6-7% peut être considérée comme typique des milieux urbains européens. Les concentrations relatives en EC sont, là encore, dépendantes de la proximité du site de mesure aux sources. A proximité des voies de circulation, elles peuvent atteindre plus de 20%, alors que dans les milieux ruraux, elles sont de l'ordre de 2 à 8%. Toutefois, les auteurs précisent que la technique de mesure de EC sur les sites Autrichien (Illmitz, Melpitz) est une méthode optique conduisant à des résultats pouvant diverger d'un facteur 3 par rapport aux méthodes thermiques ou thermo-optiques utilisées pour les autres sites. Les mesures sur ces sites autrichiens sont donc probablement largement surestimées.

I.2.4.3. Concentrations atmosphériques d'OC

Les concentrations d'OC sont globalement comprises entre quelques centaines de ng.m^{-3} , dans les régions les plus reculées, et quelques dizaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$ en milieux urbains (Heintzenberg, 1989 ; Putaud et al., 2004). Le tableau I.6 présente les concentrations d'OC déterminées dans différents milieux en Europe. Au sein des villes européennes, les concentrations d'OC sont comprises entre 3 et 16 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et représentent généralement de 13 à 20% de la masse des particules. Ce ratio atteint en moyenne 60% (soit 35 $\mu\text{g.m}^{-3}$ de OC pour 58 $\mu\text{g.m}^{-3}$ de PM_{10}) en bordure de périphérie à Paris, selon l'étude de Ruellan et Cachier (2001) sur la période août-octobre 1997. Cette étude met en évidence l'impact potentiel très fort des émissions véhiculaires sur les concentrations en matière carbonée de l'aérosol urbain. Ces valeurs sont toutefois en moyenne sensiblement plus faibles que la moyenne de 31% déterminées en 1989 par Heintzenberg pour plusieurs villes des USA. Comme pour EC, les concentrations d'OC sont plus faibles dans les milieux ruraux (entre 2 et 6 $\mu\text{g.m}^{-3}$) mais les différences sont moins accentuées. Egalement, au regard des contributions massiques, la part d'OC est, en atmosphères rurales, sensiblement équivalente à celle observée en milieux urbains. L'OC représente, en effet, entre 9 et 21% de la masse des particules sur ces sites. Ce phénomène traduit les apports différenciés d'OC, soit anthropiques ou biogéniques primaires, soit secondaires. Il existe donc une grande variabilité dans les concentrations et les contributions de l'OC, qui vont dépendre non seulement du type de source et de leur proximité du site étudié, mais également des conditions photooxydantes rencontrées au cours du transport de l'aérosol. L'interprétation de ces données est donc beaucoup plus complexe que celles relatives à l'EC, et le paragraphe I.2.5 décrit une méthode utilisée pour tenter de différencier le OC primaire du OC secondaire à partir d'une série de mesure de EC et OC.

I.2.4.4. Evolution saisonnière des concentrations en EC et OC

Les concentrations locales en EC et OC, tout comme celles en PM_{10} , sont fortement dépendantes de l'intensité des sources, des conditions d'accumulation, et de l'efficacité des phénomènes de dispersion et d'élimination de l'aérosol. Toutes ces conditions sont généralement très variables au long de l'année pour un site donné et peuvent conduire à des cycles saisonniers des concentrations. Peu d'études s'intéressent finalement à cette évolution sur une année complète, et en ce qui concerne l'Europe, Putaud et al. (2004) ont rassemblé les études où les cycles saisonniers de EC et OC étaient disponibles (Figure I.6 et I.7).

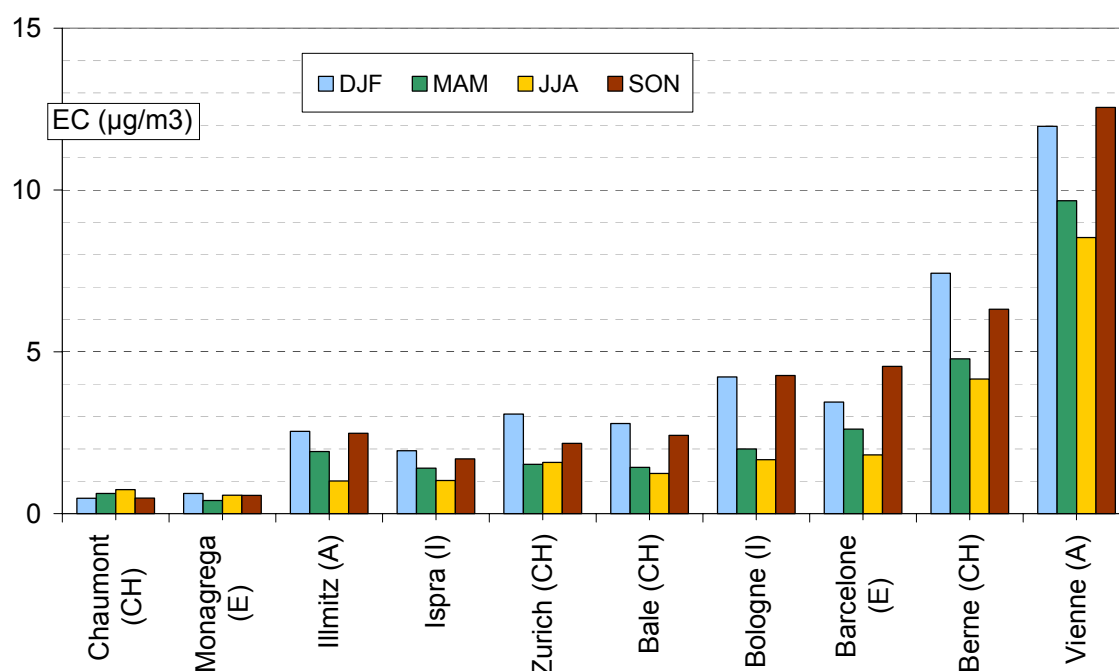


figure I-6: Evolution saisonnière (DJF pour Décembre-Janvier-Février, etc.) des concentrations en EC sur différents sites européens (d'après Putaud et al., 2004).

Les auteurs constatent presque systématiquement des concentrations en EC et OC supérieures en hiver et en automne, et attribuent ce fait à la fois aux conditions météorologiques favorables à l'accumulation des aérosols et aux phénomènes de condensation d'espèce semi-volatiles avec la baisse des températures (Van Dingenen et al., 2004). Ces résultats sont discutés plus en détail et au cas par cas dans le chapitre V à fin de comparaison avec nos propres données.

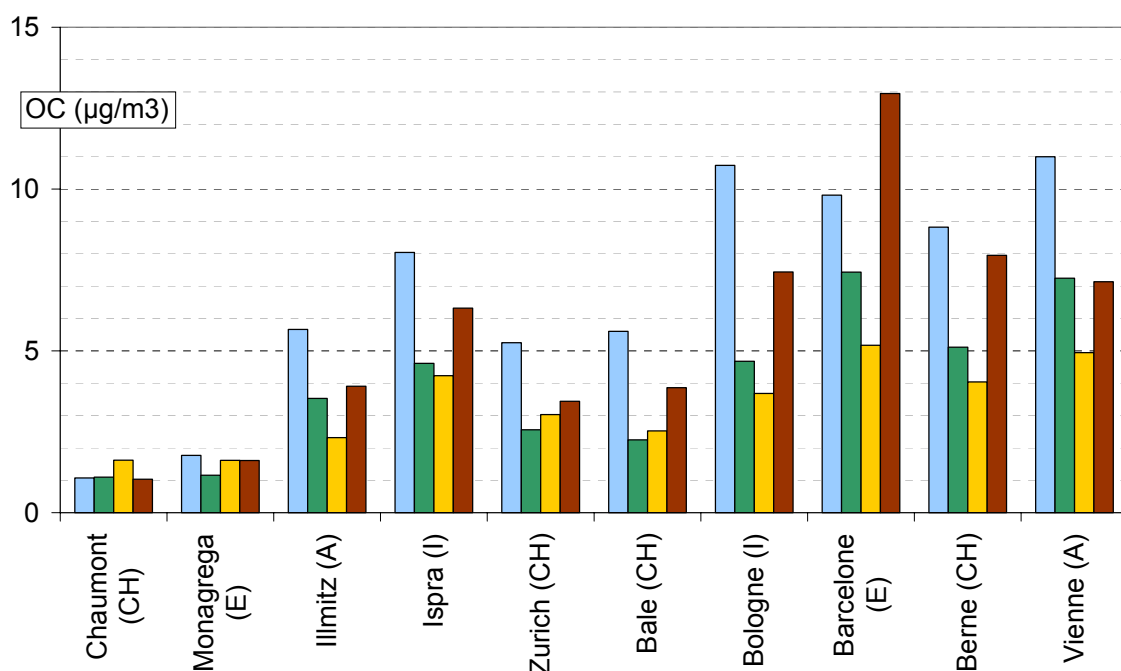


figure I-7: Evolution saisonnière des concentrations en OC sur différents sites européens (d'après Putaud et al., 2004).

En plus de cette variabilité saisonnière, Putaud et al. (2004) notent une variabilité inter annuelle importante de 30 à 50% pour les concentrations en sulfate et nitrate resp., ces espèces ayant été dosées dans l'aérosol sur certains site pendant la période 1991-2001. Elle n'a apparemment pas encore été évaluée pour les espèces carbonées.

1.2.5. OC primaire et secondaire

La distinction entre OC primaire et secondaire est une étape importante dans l'étude de OC : non seulement des différences fondamentales existent dans les sources et processus d'évolution de ces deux fractions, mais la fraction secondaire semble jouer un rôle accru en ce qui concerne les impacts climatiques indirects des aérosols (voir paragraphe I.3). Cette distinction est de plus fondamentale pour la paramétrisation des processus dans le cadre du développement des modèles de formation et d'évolution des propriétés physico-chimiques des aérosols.

Il existe plusieurs approches pour estimer chacune de ces fractions. Une première approche par modélisation numérique couple les émissions, le transport, la formation d'AOS et la dépôt (Pandis et al., 1992). Cette approche souffre évidemment de grandes lacunes concernant les processus de formation de OC secondaire. Une autre approche consiste à utiliser des modèles récepteurs pour déterminer à partir de retro-trajectoires et de traceurs de source la composante primaire de l'aérosol (Schauer et Cass, 1998). La composante secondaire est alors déduite des mesures de terrain par soustraction de OC primaire calculé à OC total mesuré *in situ*. La dernière méthode, que nous utilisons dans notre étude (voir chapitre VI), est basée sur le calcul d'une fraction primaire de OC en utilisant un traceur

d'émissions primaires par les combustions, le EC. Cette méthode permet d'estimer les fractions primaires et secondaires de OC en utilisant uniquement les résultats d'une série de mesure de terrain. Elle est décrite plus en détail ci-dessous.

I.2.5.1. Méthode du rapport EC/OC primaire

Le principe de ce calcul est que le carbone élémentaire (EC), essentiellement émis par les sources de combustion, peut être utilisé comme traceur de cette source primaire de OC (Turpin et al., 1991). Ceci revient à faire l'hypothèse que, pour un site donné, il existe un rapport $(OC/EC)_{pri}$ représentatif des émissions primaires de ces deux espèces. De nombreux auteurs, dont Turpin et Huntzicker (1991), utilisent alors une expression très simple de OC primaire, noté OC_{pri} , et de OC secondaire, noté OC_{sec} , à partir des concentrations en EC et OC total, noté OC_{tot} :

$$(OC_{pri}) = (EC) \times (OC/EC)_{pri}$$

$$(OC_{sec}) = (OC)_{tot} - (OC_{pri})$$

Cette approche présente cependant un certain nombre d'inconvénients. Le premier est que le rapport $(OC/EC)_{pri}$ n'est pas nécessairement constant pour différentes sources, et un site donné est généralement soumis aux influences de plusieurs sources. Or, ces influences respectives sur un site donné peuvent varier pour des raisons météorologiques, ou de transport de particules, par exemple (Turpin et Huntzicker, 1995), et l'intensité de chaque source peut aussi varier dans le temps. Ainsi, le rapport $(OC/EC)_{pri}$ n'est à priori pas constant dans le temps pour un site donné. De plus, l'estimation de ce rapport $(OC/EC)_{pri}$ n'est pas non plus trivial, et plusieurs méthodes ont été proposées.

La première consiste à mesurer ce rapport pour chaque source d'émission, puis, à partir d'un inventaire des émissions et en tenant compte des variations dans le temps de l'influence de chaque source, de calculer le rapport primaire résultant en un site donné. Gray et al. (1986) estiment ainsi un rapport primaire de 2,4 lors d'une étude à Los Angeles. Cette approche nécessite à la fois une étude fine des sources et un cadastre des émissions primaire de OC et EC fiable. Ces conditions ne sont pas encore remplies à l'heure actuelle dans notre étude.

Une seconde méthode consiste à mesurer in-situ ce rapport primaire dans l'atmosphère pour des jours où l'on estime minimale la production secondaire de OC. Turpin et Huntzicker (1991), lors d'une étude à Los Angeles, ont donc estimé ce rapport en n'utilisant que les mesures de EC et OC faites un jour où les conditions météorologiques étaient instables (pas de soleil et de la bruine) et donc où l'activité photochimique est supposée minimale (ainsi qu'en témoignaient des niveaux d'ozone faibles). Les auteurs en déduisent, en été et dans ces

conditions, un rapport moyen de 2,2 (compris entre 1,5 et 2,9) pour un aérosol d'origine urbaine non locale, mais observent aussi durant des épisodes d'accumulation des rapports de 1,4 et 1,7 pour un aérosol plus local sur un site plutôt rural. Les auteurs utilisent donc un rapport de 2,2 pour l'étude de l'aérosol quand le vent est non nul. Il est cependant possible que, même sur une journée avec *a priori* une très faible production d'AOS, l'aérosol transporté soit influencé par la production d'AOS des journées précédentes. Cette méthode ne garantit donc pas nécessairement l'obtention d'un rapport réellement primaire. De plus, Turpin et Huntzicker (1995) trouvent sur le même site en hiver un ratio proche de 1 pour certains échantillons. Cette approche nécessite donc un certain nombre d'hypothèses sur l'origine de l'aérosol afin de déterminer un rapport primaire pour chaque origine, et revêt un caractère relativement aléatoire qui ne transparaît pas forcément dans les hypothèses faites.

Une dernière méthode, enfin, développée par Castro et al. (1999) consiste à utiliser systématiquement le rapport minimum pour chaque étude et chaque site, (ou une moyenne des rapports minimum), comme rapport primaire pour un site donné. Le résultat est alors soumis à 4 hypothèses claires :

- i) La contribution effective d'AOS est négligeable sur les échantillons utilisés pour la détermination du rapport primaire,
- ii) La contribution au OC primaire des SCOV est faible en comparaison de la contribution des organiques non-volatiles,
- iii) La composition de OC pour chaque source et leur contribution à la charge totale de OC sur le site d'étude varient peu sur la période d'étude,
- iv) La contribution à l'OC primaire de sources autres que celles de combustion est faible ou constante.

C'est la méthode que nous utilisons dans notre étude, et les hypothèses sont rediscutées dans le cas de nos sites dans le chapitre VI. L'hypothèse (iii) est probablement la plus contraignante et la moins plausible sur une étude comme la nôtre, où les contributions potentielles par les différentes sources connaissent des variations évidentes. Par exemple, le trafic véhiculaire connaît de très fortes variations au cours de l'année, et les différences de températures entre l'été et l'hiver amènent nécessairement à un cycle annuel potentiellement important des émissions par le chauffage individuel (voir chapitre V). Il faudra donc tenir compte de ces faits dans notre estimation des fractions de OC primaires et secondaires. Nous donnons ci-dessous un aperçu du rapport OC/EC pour différentes sources et quelques estimations de OC primaires et secondaires sur différents sites.

I.2.5.2. Rapport OC/EC à la source

Le point iii est donc sans doute l'hypothèse la plus contraignante, sachant que les rapports OC/EC à la source sont assez différents pour des émissions par les différents types de combustions (voir tableau I.7).

Source	OC/EC	Observations	Références
Sources véhiculaires essence			
Véhicules légers catalysés	4,1	9 véhicules (1986-1994) ^{a, b}	Schauer et al, 2002a
Véhicules légers non catalysés	60	2 véhicules (1969-1970) ^{a, b}	Schauer et al, 2002a
Sources véhiculaires diesel			
Camionnettes	1,0	2 camionnettes (1995) ^{a, b}	Schauer et al, 1999b
Poids lourds	0,8	2 poids lourds (1987) ^{a, b}	Rogge et al, 1993a
Combustion de biomasse			
Feux de cheminée	41	Pin	Schauer et al, 2001
	19	Chêne	Schauer et al, 2001
Combustion conifères	33	13 types de bois + branchages	Oros et Simoneit, 2001a
Combustion arbres à feuilles caduques	19	5 types de bois + branchages	Oros et Simoneit, 2001b
Combustion de Charbon	21	4 types de charbon	Oros et Simoneit, 2000
Cuisson de viandes		Pas de EC détecté	Schauer et al, 1999a

tableau I-7: Rapport OC/EC à l'émission pour différentes sources. a : année de fabrication des véhicules ; b : émissions calculées sur banc d'essai selon la procédure américaine FTP (Federal Test Procedure) : cycle urbain.

Les rapports sont les plus faibles pour les émissions par les véhicules diesel (entre 0,8 et 1). Les véhicules légers essence catalysés ont un rapport légèrement plus élevé (entre 2,2 et 4,1 (Watson et al., 1994 ; Schauer et al., 2002a)). Ce rapport est beaucoup plus élevé pour des véhicules non catalysés. Enfin, les rapports OC/EC des émissions par la combustion de bois ou de charbon pour le chauffage individuel sont compris entre 20 et 40. Il apparaît donc clairement qu'une variation dans l'intensité ou de l'influence des sources peut faire varier considérablement le rapport OC/EC primaire résultant sur un site donné, et fausser largement le calcul de OC secondaire.

I.2.5.3. Concentrations atmosphériques en OC primaire et secondaire

La méthode décrite ci-dessus, bien que soumise à nombre d'hypothèses, est la seule à ce jour permettant d'estimer la masse de OC primaire et secondaire à partir d'une série de mesures *in situ* de EC et OC. Le tableau I.8 regroupe des estimations de OC primaire et secondaire présentées dans la littérature. Ces valeurs doivent être comparées entre elles avec prudence car la technique d'analyse de EC et OC n'est pas toujours la même. Lin et Tai (2001) ont utilisé une méthode proche de celle décrite par Cachier et al. (1989), alors que Strader et al. (1999) et Castro et al. (1999) ont employé une méthode TOR, et que Turpin et Huntzicker (1995) ont utilisé la méthode TOT (voir paragraphe I.2.2.2). De plus, Turpin et Huntzicker (1995) ont déterminé leur rapport OC/EC primaire en fonction de l'activité photochimique minimale, qui correspondait à des périodes d'instabilité avec transport d'aérosol, et non pas

forcément selon un rapport OC/EC minimal constaté en cas d'émissions locales dominantes. Les autres estimations sont basées sur les valeurs minimales de ce rapport, observées durant les périodes d'étude respectives. Castro et al. (1999) notent que les valeurs minimales du rapport correspondent bien aux épisodes de photochimie minimale, avec les plus faibles concentrations d'ozone. *In fine*, on constate que le pourcentage de OC secondaire est généralement plus faible en hiver qu'en été, avec des valeurs pouvant semble-t-il atteindre 80% (en masse) du OC total en été, descendant en dessous de 10% en hiver.

Site	Période	OC primaire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	OC secondaire ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	% OC primaire dans OC total
Riverside, USA ($\text{PM}_{2.5}$)	Sept 01-Jan 02	5,0	6,0	52
Kaohsiung city, Taiwan ($\text{PM}_{2.5}$) ⁽¹⁾	Sept 98- Avr 99	6,2	4,2	40
Birmingham, UK (PM_{10}) ⁽²⁾	Hiver (93-96)	3,9	0,6	17
	Eté (93-96)	1,7	3,1	65
Claremont, USA ($\text{PM}_{2.5}$) ⁽³⁾	Eté 87	-	-	40-80
Fresno, USA ($\text{PM}_{2.5}$) ⁽⁴⁾	Hivers 95-96	-	1,2-6,8	5-26

tableau I-8: OC primaire et secondaire sur quelques sites urbains et semi-ruraux, adapté d'après Na et al. (2004). (1) : Lin et Tai (2001); (2) : Castro et al. (1999); (3) : Turpin et Huntzicker (1995); (4) : Strader et al. (1999); (5) : Russell et Allen (2004).

Lim et Turpin (2002), et Russell et Allen (2004) utilisent une méthode de détermination du rapport OC/EC primaire visant à séparer les émissions primaires de OC en sources de combustion et autres (non combustion). La méthode consiste à déterminer la droite de régression de pente minimale entre les valeurs de OC total et celles de EC. La pente correspondrait alors au rapport primaire OC/EC des sources de combustion, et l'ordonnée à l'origine à la contribution à OC primaire des sources autres que combustion. Toutefois, si cette méthode permet de s'affranchir de l'hypothèse iv) décrite précédemment, elle suppose par contre que ces émissions primaires sont constantes dans le temps. Dans le cas de notre étude, les sources de OC primaire autres que les combustions seront négligées pour la détermination du rapport primaire.

Strader et al. (1999) ont utilisé plusieurs méthodes pour estimer la quantité d'AOS formée en hiver dans la vallée de San Joaquin durant l'expérience IMS95 en Californie. Les résultats de modélisation sont comparés à deux types d'estimations à partir de mesures de terrain : une estimation à partir du rapport primaire de OC et EC (voir paragraphe I.2.5.2), et une étude à partir de traceurs spécifiques de sources, identifiés par spéciation de la matière organique (Schauer et Cass, 1998). Sans entrer dans le détail de la modélisation (basée sur les travaux de Pandis et al., 1992), cette étude indique que les trois méthodes convergent sur plusieurs aspects. D'abord, il semble que l'aérosol organique soit principalement primaire durant l'étude. La production d'aérosol secondaire semble pouvoir atteindre 15 à 20 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ en journée par ciel clair et en l'absence de vent, mais ces valeurs fortes ne semblent apparaître

qu'une partie de la journée, et la moyenne journalière est nettement plus faible. Les auteurs indiquent ainsi que la mise en évidence expérimentale de la concentration en AOS sera largement affectée si la résolution temporelle de l'échantillonnage de l'aérosol est trop faible (i.e. avec échantillonnage trop long).

Enfin, les auteurs soulignent que la formation d'AOS en fonction de la température dépend de deux effets antagonistes. D'une part, la production d'aérosols secondaires augmente avec la température. D'autre part, la pression de vapeur saturante des gaz secondaires formés augmente aussi avec la température. Ainsi, une température qui augmente favorise la formation de composés organiques secondaires, mais le pourcentage de masse de composés présents en phase gaz augmente lui aussi au détriment du pourcentage de masse en phase condensée. Les auteurs n'ont toutefois pas testé de températures négatives, et déduisent de leur étude une température optimale de formation d'AOS de l'ordre de 16°C.

I.2.6. Fraction soluble de OC

L'étude de la fraction de OC soluble dans l'eau revêt principalement une importance en ce qui concerne l'impact climatique des aérosols carbonés (voir paragraphe I.3). On peut distinguer deux fractions dans l'OC: le WSOC (Water Soluble Organic Carbon) et le WISOC (Water InSoluble Organic Carbon). Il existe plusieurs méthodes de mesure de cette fraction soluble à partir d'un échantillon d'aérosol collecté sur un filtre. En particulier, le protocole de solubilisation utilisé est un paramètre important et conduit à des résultats variables. La méthode utilisée lors de notre étude est décrite dans le chapitre III.

Le tableau I.9 récapitule un certain nombre de résultats récents de mesure de la fraction WSOC des aérosols. Il faut en premier lieu noter que, pratiquement pour chaque étude, un protocole expérimental différent a été utilisé, en terme de débit de pompage de l'aérosol, de diamètre de coupure du prélèvement, d'extraction de l'échantillon, de son analyse, à la fois pour la détermination de OC et de WSOC. Ces études sont donc difficilement comparables entre elles de manière stricte. De plus, ces études ont généralement été conduites très ponctuellement. L'étude proposée par Decesari et al. (2001) couvre la plus longue période de temps, avec 40 échantillons collectés sur le même site entre Janvier 1998 et Mai 1999. Toutefois, les prélèvements n'étaient pas continus mais déclenchés 2 à 3 fois par mois pendant 1 à 4 jours sur des périodes correspondant à des conditions météorologiques sélectionnées (stabilité anticyclonique, absence de précipitations). En fait, ces études concernent généralement des périodes courtes correspondant à des épisodes spécifiques, ou à des études de sources, généralement peu représentatives d'une évolution moyenne réelle. L'étude de Sullivan et al. (2004) est quelque peu différente dans la mesure où les prélèvements et analyses de WSOC sont effectués en continu, et toute les heures pour OC et EC. Ces deux caractéristiques générales (pas de méthode standard de mesure et assez peu d'études)

s'expliquent pas le fait que l'intérêt pour la fraction WSOC est assez récent, les résultats publiés ayant ainsi indéniablement un caractère pionnier.

Site	Dates	N	WSOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	WSOC / OC ou TC (%)	Ref
Tokyo, Japon (urbain)	Hiver 1992	2	3,2 - 3,4	28 – 32 % de TC	1
	Eté 1992	2	21,3 - 23,2	32-55 % de TC	1
Suède (site naturel),	Juin/juillet 96	5	1,7	77 % de OC	2
K-Puszt, Hongrie (rural),	Juillet/août 96	5	2,4	48 % de OC	2
Italie (Urbain)	Septembre 96	6	4,0	65 % de OC	2
Vallée de Pô, Italie (Urbain)	Jan/Fev 98	9	7,1	47 % de OC	3
	Mar/Avr 98	10	2,3	49 % de OC	
	Mai/Sep 98	9	1,4	50 % de OC	
	Oct/Nov 98	4	3,4	47 % de OC	
	Dec//Fev 98-99	4	5,7	38 % de OC	
	Mar/Avr 99	4	2,4	38 % de OC	
Jungfrauoch, Suisse (site d'altitude)	été 1998	8	0,63	60 % de OC	4
K-Puszt, Hongrie (rural)	été 1998	22	4,8	63 % de OC	
St Louis (mid-west, site urbain)	Juin 2003		2,87	64 % de OC	5
	Aout 2003	*	2,40	61 % de OC	
	Octobre 2003		1,33	31 % de OC	
Paris (bordure de périphérie)	Août-Oct. 1997	4	4,4	12,4 % de OC	6

tableau I-9: Fraction soluble de la matière organique atmosphérique pour différentes études. N: nombre d'échantillons. 1: Sempere et Kawamura, (1994). 2: Zappoli et al. (1999). 3: Decesari et al. (2001). 4: Krivacsy et al. (2001). 5 : Sullivan et al. (2004). 6 : Ruellan et Cachier (2001). * : système de mesure en continu.

Cet intérêt est accru par les progrès technologiques, et la méthode de caractérisation chimique proposée par Decesari et al. (2000) semble plus prometteuse (au moins à court et moyen terme) que la spéciation chimique moléculaire par GC/MS. En effet, le rendement des analyses par GC/MS, ne rendant compte que de quelques dizaines de % au plus des molécules formant OC, chute considérablement pour les espèces les plus solubles dans l'eau. Au contraire, la technique proposée par Decesari et al. (2000), que nous ne développerons pas ici, permet de classer généralement plus de 70% de la masse de WSOC en trois catégories : (1) les composés neutres ou basiques, (2) les acides mono- et di-carboxyliques (voir paragraphe I.2.7), et (3) les composés organiques polyacides. Cette dernière catégorie contient en particulier les HULIS (Humic-Like Substances), macromolécules s'apparentant aux acides humiques ou fulviques. Les HULIS peuvent former une partie importante de WSOC (entre 21 et 55% sur certains sites Européens, selon Zappoli et al., 1999). Les sources des HULIS sont encore très mal connues. Elles peuvent être primaires comme les feux de biomasse (Facchini

et al., 1999). Cependant, des sources secondaires doivent être envisagées pour expliquer les niveaux observés, et un certain nombre de processus de formation par réactions hétérogènes (polymérisation) de composés d'origines anthropiques et naturelles, catalysées par des particules contenant de l'acide sulfurique, ont récemment été proposés (Limbeck et al., 2003; Kanakidou et al., soumis, et références incluses). Il a aussi récemment été démontré que des HULIS pouvaient être formées par l'oxydation atmosphérique des suies (Decesari et al., 2002). Ce type de réaction, dont l'impact réel n'est encore pas quantifié, rend la particule de suie plus hydrophile et acide, et donc potentiellement susceptible de se comporter en noyau de condensation nuageuse, phénomène observé en laboratoire (Kotzick et Niessner, 1999).

Quelques éléments ressortent toutefois de ces études. D'abord, les concentrations en WSOC se retrouvent généralement dans une gamme entre 0,6 et 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sauf pour le site de Tokyo où des valeurs très fortes de l'ordre de 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sont atteintes. Ces valeurs extrêmes sont cependant à relativiser car elles ont été mesurées lors de pics de concentration de PM_{10} supérieures à 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ensuite, les concentrations atmosphériques en WSOC semblent avoir tendance à augmenter en valeur absolue lorsque l'on se rapproche des sources anthropiques.

Les contributions de WSOC à OC sont en accord avec les valeurs plus anciennes rapportées par Saxena et Hildemann (1996), c'est-à-dire variant *grosso modo* entre un cinquième et deux tiers de OC ou TC. Ainsi, cette fraction est loin d'être négligeable devant la fraction insoluble. Saxena et Hildemann (1996), au terme de leur gigantesque travail de synthèse des connaissances sur WSOC, concluent notamment qu'un grand nombre des molécules composant WSOC sont suspectées d'être au moins partiellement d'origine secondaire. Cette hypothèse est en accord avec l'étude de Decesari et al. (2001). Cette dernière étude, grâce à une caractérisation de WSOC telle que décrite dans Decesari et al. (2000), suggère que pour les quelques échantillons analysés, WSOC est composé d'espèces très oxydées.

Ces résultats sont aussi en accord avec l'étude de Ruellan et Cachier (2001) qui mesurent une faible contribution de WSOC à OC (12%) pour un aérosol mesuré en bord de périphérie parisien (quasiment à la source véhiculaire), et donc très primaire et peu oxydé. L'augmentation de la fraction soluble de OC avec le vieillissement de l'aérosol a été mise en évidence de manière très claire par Ruellan et al. (1999) dans des panaches de feux de biomasse en Afrique Centrale, suivies en fonction notamment de l'altitude. Sur cette étude, le rapport évolue progressivement, entre 10 et 40% au plus proche de la source pour atteindre plus de 70% sur un aérosol âgé, en altitude (env. 50% en moyenne). Selon les auteurs, cette augmentation est due aux conséquences des réactions photochimiques de OC, provoquant simultanément la formation d'espèces solubles et la dégradation d'une partie de la masse de OC.

Sur des sites influencés par des feux de biomasse en Amazonie, Graham et al. (2002) mesures des rapports WSOC/OC compris entre 41 et 74%. Les auteurs, s'appuyant sur les travaux de Novakov et Corrigan (1996) qui ont mesuré en laboratoire des rapports inférieurs à 5% pour des émissions par combustion avec flamme d'Eucalyptus mais supérieurs à 40% pour des feux couvants, concluent que les sources d'OC sont principalement des feux couvants. Toutefois, les processus de vieillissement de OC ne sont pas pris en compte dans l'étude de Graham et al. (2002), et il est possible que leur influence soit en partie au moins responsable de ces valeurs élevées, rendant l'hypothèse sur les sources relativement incertaine.

Il existe donc très peu d'études de l'évolution de cette fraction soluble dans le temps et selon les conditions environnementales. Le tableau I.9 montre, pour les sites où des études ont été réalisées à des périodes différentes de l'année, que si des différences été-hiver existent, il n'est pas de cycle saisonnier apparaissant de manière évidente, ni dans les concentrations en WSOC, ni dans leur contribution à OC.

Finalement, le peu d'études existant montre que la fraction soluble de OC représente généralement entre 10% de OC au plus près des sources de combustion et peut représenter plus de 70% de OC pour un aérosol âgé. Les sources de WSOC pourraient donc être principalement secondaires, bien que les connaissances actuelles ne permettent pas de les quantifier précisément. Ce constat est aussi valable dans le cas particulier de sites influencés par les émissions anthropiques. La voie ouverte par les travaux de Decesari et al. (2000) pour l'étude de WSOC est très prometteuse. Ceci dit, une première étape essentielle et très peu documentée à ce jour concernant l'étude de WSOC est sa mesure en atmosphère réelle, et l'interprétation des niveaux de concentration en fonction de traceurs de sources et de processus de vieillissement. Enfin, il n'existe pas à notre connaissance d'étude sur un cycle annuel complet de l'évolution de cette fraction soluble de OC.

I.2.7. Acides dicarboxyliques

Les acides dicarboxyliques font partie des espèces chimiques identifiées de la matière carbonées et certains d'entre eux ont été quantifiés sur un assez grand nombre d'études. Les acides auxquels nous nous intéresserons ici sont ceux que nous avons mesurés lors de notre étude, c'est-à-dire les ions oxalate (C2), glutarate (C5), succinate (C4), malate (C4), malonate (C3), et tartarate (C4) (voir chapitre II). Selon toute vraisemblance, ils sont présents dans l'atmosphère essentiellement en phase condensée plutôt que gazeuse en raison de leur faible pression de vapeur saturante (Saxena et Hildemann, 1996). Ceci implique qu'ils ne sont à priori pas ou peu soumis aux artéfacts de collecte constatés pour la fraction semi-volatile de OC, au contraire des monoacides carboxyliques (formate et acétate). Le caractère semi-volatile de ces composés a toutefois en partie été remis en cause par Limbeck et al. (2001) lors d'une étude de terrain en Afrique du sud. Ceci dit, la méthode de prélèvement employée et le faible nombre d'échantillons collectés ne permet pas de conclure de manière satisfaisante sur ce

caractère semi-volatile ou sur de possibles artefacts de mesure de ces composés par la méthode utilisée. Nous ferons donc l'hypothèse que les artefacts de mesure sont faibles pour les acides dicarboxyliques que nous avons mesurés (voir la méthode, chapitre III), en gardant à l'esprit que cette hypothèse est à vérifier.

Ces diacides sont très solubles dans l'eau, et sont donc des constituants de la fraction soluble de OC, WSOC. Leur extraction est donc simplifiée par rapport à d'autres espèces constitutives de OC, et plusieurs méthodes d'analyse permettent de séparer et doser ces espèces dans des échantillons atmosphériques (IC, GC, GC-MS). L'étude de ces composés, qui ont le mérite d'être mesurables relativement aisément, permet donc de renseigner la fraction de OC qu'ils représentent.

I.2.7.1. Sources d'acides dicarboxyliques

Il existe dans la littérature assez peu de mesures d'acide dicarboxyliques dans les profils chimiques d'émissions par les sources primaires de composés organiques. La source primaire d'acides dicarboxyliques par la combustion de fuel fossile a été mise en évidence notamment par Kawamura et Kaplan (1987), en prélevant l'aérosol à l'échappement d'une voiture. Toutefois, Grosjean (1989) a estimé, lors d'une étude à Los Angeles, que les acides dicarboxyliques émis par la source véhiculaire ne représentaient qu'un très faible pourcentage (2%) de la masse d'acides organiques émis par cette source (largement dominée par les acides formique et acétique). L'influence réelle de cette source sur les concentrations atmosphériques n'est pas évidente, même en zone urbaine (Chebbi et Carlier, 1996). Des mesures d'acides dicarboxyliques dans des panaches de feux de biomasse en Indonésie par Narukawa et al. (1999) et par Graham et al. (2002) sur des sites de prairies et forêts d'Amazonie en période de feux naturels indiquent que les combustions de biomasse constituent une source potentielle. D'autres sources primaires potentielles, telles que des émissions directes par les sols (Kawamura et Kaplan, 1987) ou par les plantes (Rogge et al., 1993) semblent extrêmement faibles.

La source secondaire d'acides dicarboxyliques a notamment été mise en évidence lors d'études de terrain par Kawamura et Ikushima (1993). A partir de cycles saisonniers de concentrations atmosphériques, les auteurs estiment que la production secondaire d'acides dicarboxyliques est prépondérante en été par rapport à une possible source primaire. Dans cette étude, la production secondaire d'acide oxalique, malonique et succinique a été mise en évidence, et les auteurs concluent que l'acide oxalique est probablement un produit de fin de chaîne d'oxydation de certains composés aromatiques et même d'autres diacides comme les acides malonique ou succinique. Un certain nombre d'études en chambre de simulation avaient déjà montré la possibilité d'une production secondaire d'acides dicarboxyliques en phase homogène. Grosjean, en 1976, a proposé que les acides dicarboxyliques puissent être formés directement dans l'atmosphère à partir de l'oxydation de composés organiques tels que

des oléfines cycliques, d'origine anthropique. La production d'autres acides dicarboxyliques tels que les acides succiniques (Hatakeyama et al., 1985), glutariques (Hatakeyama et al. 1985; Hatakeyama et al., 1987) à partir de différents COV essentiellement d'origine anthropique, a aussi été démontrée en chambre de simulation. Enfin, la formation d'acide oxalique en phase aqueuse (dans le nuage) a été proposée par Chebbi et Carlier (1996), et plus récemment, Ervens et al. (2003) et Warneck (2003) ont proposé des mécanismes de formation d'acide oxalique en phase aqueuse. Ervens et al. (2004) estiment à partir d'une approche par modélisation que la production en phase aqueuse d'acides dicarboxyliques à chaîne courte pourrait être significative.

Notons finalement que les sources d'acides dicarboxyliques sont très mal connues, même si les sources secondaires semblent dominantes.

I.2.7.2. Concentrations atmosphériques et cycles saisonniers

Bien que relativement peu nombreuses, les mesures in-situ d'acides dicarboxyliques dans l'aérosol couvrent une gamme assez vaste de typologies de sites. Il existe par exemple des mesures sur des sites marins (Kawamura et Sakagushi, 1999), arctiques et antarctiques (Kerminen et al., 1999; Ricard et al., 2002; Kawamura et al., 1996), côtiers (Bardouki et al., 2003; Krivacsy et al., 2001) d'altitude (Krivacsy et al., 2001) ou encore embarquées dans des avions (Mader et al., 2003). Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons plutôt à des sites ruraux à urbains, et si possible à des études de cycles saisonniers.

Le tableau I.10 présente des concentrations d'acides dicarboxyliques mesurés dans l'aérosol sur différents sites semi-ruraux à très influencés par le trafic routier. On notera que l'acide oxalique est systématiquement la plus abondante de ces espèces, avec des concentrations généralement comprises entre 100-400 ng/m³, sauf sur l'étude de Sempéré et Kawamura (1994), où les concentrations dépassent 1 µg/m³ sur des échantillons collectés en été. On remarquera en fait que toutes les concentrations mesurées lors de cette étude sortent assez largement des gammes de concentrations habituellement observées. Les auteurs ne proposent pas d'explication à cela. Les acides malonique et succinique sont les seconds acides dicarboxyliques les plus abondants dans l'aérosol (10 à 100 ng/m³), les autres acides dicarboxyliques étant mesurés moins fréquemment et en quantité plus faibles. Ces observations sont en accord avec les observations de Chebbi et Carlier (1996). Notons que nous n'avons pas trouvé de concentrations d'acide tartarique dans la littérature sur ces types de site.

L'étude de Kawamura et Ikushima (1993), dont les concentrations moyennes sont rapportées ici, présente aussi des cycles saisonniers des contributions des acides oxaliques, malonique, succinique et malique au carbone total (TC) à partir de valeurs mensuelles. Ces contributions montrent toutes un signal saisonnier avec des contributions maximales en été

(de 0,15% pour le malate à 1% pour l'oxalate) et minimales en hiver (inférieures à 0,01% pour le malate et 0,1% pour l'oxalate). Ce cycle saisonnier est en accord avec celui observé par Sempéré et Kawamura (1994), et est cohérent avec une production secondaire de ces espèces maximale en été. Il est par contre contraire à celui observé par Yao et al. (2004) sur trois sites à Honk Hong, où les valeurs sont minimales en été et maximales en hiver. Les auteurs émettent les hypothèses que la production secondaire d'acides dicarboxyliques est maximale en été, mais que la source primaire due au trafic est prépondérante, et que les variations saisonnières de la hauteur de la couche de mélange expliquent les maxima hivernaux.

Site	Type de site	Saison	N	Ox	Succ	Malo	Glu	Mali
Tokyo ⁽¹⁾	urbain	Printemps 1988- hiver 1989	21	270	37	55	11	23
Tokyo ⁽²⁾	urbain	Fev. 1992	2*	521 – 650	139 – 142	105 – 129	39 – 48	17 – 47
		Juil. 92	2*	1352 – 1680	279 – 251	322 – 453	81 – 88	73 – 63
Honk-Hong ⁽³⁾		2001	70					
HKPU	bord de rue	Hiver		350	50	20		
	passante	Eté		90	7	13		
KT	urbain /	Hiver		370	70	20		
	industriel	Eté		170	11	12		
HT	semi-rural	Hiver		370	60	30		
		Eté		40	< dl	< dl		
Vienne ⁽⁴⁾	urbain	Mai – Juin 1997	3	340	117	244	26	
Etat de New York ⁽⁵⁾	semi-urbain	Octobre 1991	7**	58 – 360	55 – 167	43 – 107		

tableau I-10: Concentrations en certains acides dicarboxyliques sur des sites ruraux à urbains. (1) : Kawamura et Ikushima, 1993; (2) : Sempéré et Kawamura, 1994; (3) : Yao et al., 2004; (4) : Limbeck et Puxbaum, 1999; (5) : Khwaja, 1995; * : les deux valeurs sont les deux concentrations mesurées; ** : les deux valeurs sont les valeurs min et max. N est le nombre d'échantillons.

Kawamura et Ikushima (1993) ont observé lors de leur étude à Tokyo une variation saisonnière assez marquée du rapport massique des concentrations en acides malonique et succinique (noté C3/C4). Le rapport est maximal en été (jusqu'à 3), et minimal en hiver (inférieur à 1). Les auteurs expliquent cette saisonnalité par le fait que le rapport à l'émission véhiculaire mesuré par Kawamura et Kaplan (1987) est 0,35 en moyenne (0,25 à 0,44), et font l'hypothèse qu'une augmentation de ce rapport pourrait être un indicateur de production photochimique de diacides. Il faut toutefois être prudent, et nous noterons que les émissions véhiculaires de diacides mesurées par Kawamura et Kaplan (1987) l'ont été sur 2 véhicules seulement : 1 Toyota Corola 1,8l essence année 1982, et une Mercedes Benz 220D 2,2l

Diesel année 1971, pour lesquelles le rapport massique C3/C4 mesuré est de 0,29 et 0,52 (ce qui ne correspond d'ailleurs pas tout à fait aux valeurs rapportées par Kawamura et Ikushima (1993). A notre connaissance, il n'existe pas d'autres mesures de ce rapport à l'émission par la source véhiculaire. On peut donc dès lors se demander dans quelle mesure cet échantillon est représentatif de l'ensemble d'un parc automobile quel qu'il soit, et en particulier du parc automobile actuel sur les sites de notre étude, étant donné notamment l'évolution des moteurs et la présence de poids lourds. Yao et al. (2004) utilisent ce rapport pour estimer les impacts des sources primaires véhiculaire et secondaire. Ces auteurs relèvent que ce rapport est, dans plusieurs études, inférieur à l'unité pour des émissions véhiculaires, et supérieur à l'unité pour des sites influencés par la production secondaire d'acides dicarboxyliques. Toutefois, on peut trouver un certain nombre d'études où ce rapport est inférieur à l'unité pour des sites naturels : 0,07 à 0,44 en Antarctique (4 échantillons sur un site côtier en Antarctique, Kawamura et al., 1996), ou encore proche 0,5 en moyenne sur deux ans de mesures en continu sur un site naturel en Finlande (Ricard et al., 2002), et où ce rapport est supérieur à l'unité pour des sites urbains (2,1 sur 3 échantillons à Vienne, pour Limbeck et Puxbaum, 1999). De plus, Graham et al. (2002) rapportent des rapports C3/C4 de l'ordre de 0,8 sur des sites amazoniens très influencés par des combustions de biomasse. Il semble donc que l'interprétation de ce rapport soit plus complexe qu'il n'y paraît, de par le fait que les sources de ces deux diacides sont multiples, et nous ne l'utiliserons donc pas en tant qu'indicateur potentiel de source véhiculaire.

I.2.7.3. Conclusion

Les sources d'acides carboxyliques en atmosphère réelle sont encore finalement assez mal connues. Peu de sources primaires sont connues, et si des sources secondaires ont été mises en évidence en chambre de simulation, leur impact réel, bien que plus probable, reste spéculatif. Ces acides constituent pourtant une fraction non négligeable de OC, et en particulier de WSOC. La difficulté rencontrée pour déterminer les sources de ces acides, pourtant assez facilement mesurables par rapport au reste de OC, montre à quel point il sera difficile de comprendre les mécanismes (sources et processus) conduisant aux concentrations totales en OC dans les différents environnements.

I.3. Enjeux de l'étude des aérosols et de la matière carbonée contenue dans les aérosols

Les études de l'aérosol sont très généralement motivées par deux buts précis développés dans les deux paragraphes suivants : l'impact sur le climat et l'impact sur la santé humaine. D'autres motivations existent, telles que l'impact sur les écosystèmes, ou sur des intérêts humains tels que la détérioration des bâtiments, ou encore la dégradation de la visibilité ayant éventuellement des conséquences potentielles sur le tourisme. Mais les fonds

consacrés à ces types de programmes de recherche sont finalement marginaux par rapport aux aspects climatiques et sanitaires.

Décrire exhaustivement les différents processus de causalité entre les particules atmosphériques, particulièrement leur fraction carbonée, et leurs effets sort du propos de cette étude, d'autant qu'ils ne sont encore souvent que mal compris et leurs estimations très incertaines. Nous présentons seulement dans cette partie les différents enjeux de l'étude de OC et EC, dans le cadre d'abord de l'impact sanitaire puis de l'impact climatique.

I.3.1. Impacts sanitaires et actions des pouvoirs publics

I.3.1.1. Impact sanitaire

L'une des premières mises en évidence de relation directe entre santé publique et taux d'exposition aux particules a été effectuée par Dockery et al. (1993) lors des travaux menés dans 6 villes américaines. Des niveaux élevés de particules y ont été associés à un affaiblissement des fonctions respiratoires (souffle court, asthme) ainsi qu'à des maladies chroniques du système pulmonaire pouvant aller jusqu'à des cancers des poumons et des maladies cardio-vasculaires. Cette relation a, depuis, été confirmée et affinée par de nombreuses études épidémiologiques mettant en relation maladies respiratoires et concentrations totales des particules (Abbey et al., 1999), émissions particulières diesel (Salvi et al., 1999) ou le nombre de particules appartenant au mode fin de l'aérosol (Peters et al., 1997). Schématiquement, plus les particules sont fines, plus elles pénètrent profondément dans le système respiratoire (Berico et al., 1997). Ainsi, les particules de diamètre inférieur à 2,5 μm franchissent les voies de respiration haute (nez et pharynx) et peuvent atteindre les bronchioles et alvéoles pulmonaires. Celles supérieures à 2,5 μm sont, quant à elles, efficacement piégées en amont des poumons et éliminées par déglutition. Les fines particules ($D_p < 2,5 \mu\text{m}$) jouent donc un rôle prépondérant dans la problématique de santé publique. Emises directement dans l'atmosphère, essentiellement lors des combustions de matières organiques, ou formées *in situ* par des processus de conversion gaz/particules (Figure XX), ces fines particules contiennent une beaucoup plus grande proportion de matière organique que celles appartenant au mode grossier (Putaud et al., 2004).

Les particules permettent donc la pénétration dans les voies respiratoires de composés toxiques comme certains acides ou hydrocarbures ayant des propriétés mutagènes et cancérogènes même à basses concentrations. Au delà de la composition chimique des particules inhalées, les particules sont également susceptibles d'irriter les voies respiratoires (Wilson et Spengler, 1996) favorisant par là même les échanges entre les polluants gazeux et particuliers et les réseaux lymphatiques ou sanguins.

Les conséquences de ces échanges sur la santé ont été clairement établies lors d'épisodes de pollution dans les grandes agglomérations urbaines. Des centaines de décès furent attribués aux épisodes de pollution du début du siècle à Londres - à l'origine du mot smog utilisé pour caractériser à la fois le brouillard (*fog*) et la fumée (*smoke*) - mais en réalité, toutes les villes industrielles étaient alors affectées par des teneurs extrêmement élevées en SO₂ et en particules. A l'heure actuelle, les études épidémiologiques montrent qu'une augmentation de la masse des PM₁₀ de 10 µg m⁻³ produirait une augmentation de 0,5 - 1,5% de la mortalité sur une population exposée lors d'épisodes de pollution (Wilson et Spengler, 1996). Cette augmentation pourrait aller jusqu'à 5% dans le cas d'une exposition à long terme à des teneurs élevées de particules. On peut schématiquement classer les effets biologiques des particules en trois catégories: (1) réactions inflammatoires aiguës, (2) effets cancérogènes, (3) effets immunotoxiques et allergiques.

Le risque cancérogène est étroitement lié à la nature chimique de l'aérosol et à la présence de certains composés organiques comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (les HAP) qui possèdent des structures à plusieurs cycles benzéniques. On les retrouve en zones urbaines, associés aux particules fines émises par les véhicules diesel sous forme de benzo[a]pyrène, ou de benzo[a]anthracène, par exemple, dont les propriétés cancérogènes sont amplement démontrées. Cependant, d'autres polluants cancérogènes, organiques ou non, sont aussi présents dans les aérosols en milieu urbain (nickel, arsenic, chrome et cadmium...). Une étude épidémiologique effectuée sur des populations professionnellement exposées aux aérosols d'échappement des véhicules diesel chiffre l'excès de risque de cancer bronchique à 33% (Ichinose et al., 1995).

En conclusion, les résultats des études épidémiologiques, conduites dans des contextes fort variés, au sein de populations différentes, convergent pour attribuer aux particules fines une part de responsabilité dans la survenue d'une vaste gamme d'effets sanitaires dont certains peuvent être extrêmement sérieux. Mais ces études restent incomplètes et ne permettent pas encore de définir des relations de cause à effet entre les conséquences sanitaires et la concentration de particules, en particulier pour des expositions prolongées à des teneurs moyennes de concentration (Lebowitz, 1995 ; Leduc et al., 1995). De plus, la mesure de l'exposition totale des individus n'est pas triviale puisqu'il est maintenant évident qu'une grande partie de l'exposition résulte de la permanence dans les environnements intérieurs (habitations, lieux de travail) où des teneurs élevées sont fréquemment rencontrées (Abt et al., 2000).

I.3.1.2. Action des pouvoirs publics, surveillance de la qualité de l'air

En réponse aux problèmes de santé publique posés par la pollution atmosphérique dans les centres urbains, des politiques de surveillance et de prévention ont été mis en place aux USA et plus tardivement en Europe.

Aux USA, la surveillance de la qualité de l'air est coordonnée par l'EPA (Environmental Protection Agency), qui promulgue tout les 5 ans une mise à jour concernant les polluants et seuils de pollution revus en fonction des avancées des connaissances scientifiques dans ces domaines (NAAQS, National Ambient Air Quality Standards). Si en France la surveillance systématique des PM₁₀ date de 1996 (Loi n° 96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie, http://aida.ineris.fr/sommaires_textes/sommaire_thematique/index.htm), en application de directives européennes, elle est pratiquée de manière courante aux USA depuis 1987. Une autre différence notable entre les politiques de surveillance de la qualité de l'air entre la CE et les USA est que la surveillance des particules en suspension est depuis 1997 basée aux USA sur la mesure des PM_{2,5}, et ceci pour des raisons maintenant bien établies d'impact sanitaire. Le CAFE (Clean Air For Europe) recommande désormais en Europe la surveillance des PM_{2,5} dans son rapport daté du 6 avril 2004.

En France, les textes légaux en matière de réglementations pour lutter contre la pollution découlent de décrets de la communauté européenne. Le parlement français a adopté le 19 décembre 1996 la loi 96-1236 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie (<http://www.legifrance.gouv.fr/texteconsolide/UPEHE.htm>). Cette loi s'appuie sur le "droit reconnu à chacun de respirer un air qui ne nuise pas à sa santé". Ce principe est assorti de l'obligation du concours de l'état et des collectivités territoriales pour "l'exercice du droit à l'information sur la qualité de l'air et ses effets sur la santé et l'environnement". Découlent de cette loi une surveillance de la qualité de l'air par les AASQA (Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air) et des normes à l'émission des différents polluants, ou de leur précurseurs (figure I.8).

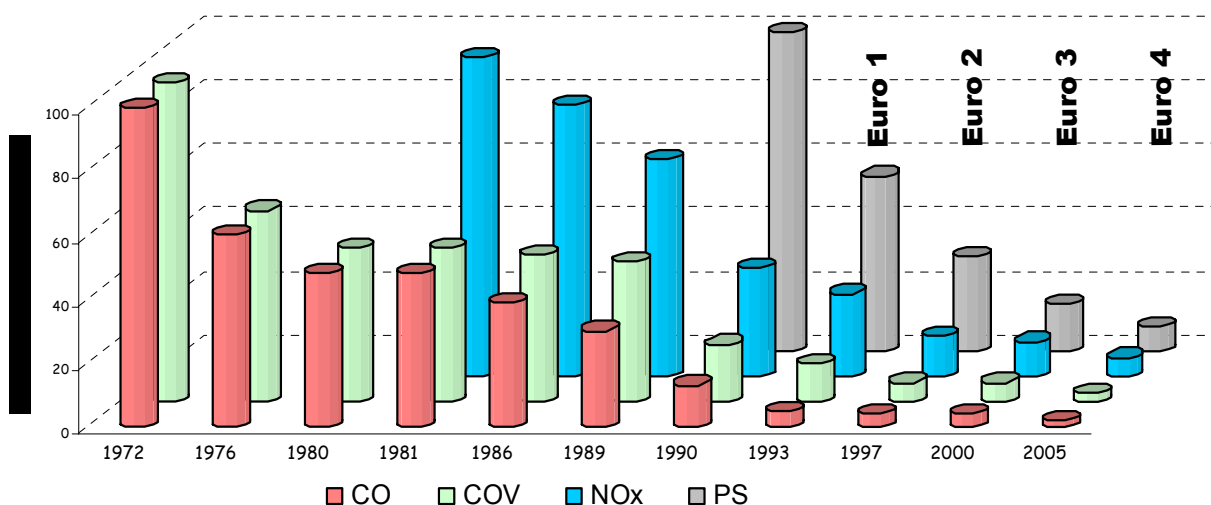


figure I-8: Exemple de norme européennes à l'émissions par les véhicules légers
(<http://europa.eu.int/scadplus/leg/fr/lvb/l21047.htm>).

L'établissement de politiques visant à réduire les niveaux de PM rencontrés en zone urbaine nécessite de bien connaître les sources de ces particules. La composition chimique nous indique que la matière carbonée est un, sinon le, constituant majoritaire des aérosols urbains (voir paragraphe I.1). Il est donc nécessaire de bien connaître les sources et processus à l'origine des concentrations en matière carbonée observées pour pouvoir, éventuellement établir une politique efficace de réduction d'émission ayant un impact sur les PM.

La surveillance des niveaux de PM₁₀ dans l'atmosphère est régie par des lois strictes, en ce qui concerne les type de sites à surveiller et la localisation de l'appareil de mesure, le protocole de mesure et, bien-sur, les niveaux à ne pas dépasser. Toutes ces informations sont disponibles sur le site de l'Air de l'Ain et des Pays de Savoie (<http://www.atmo-rhonealpes.org/>), réseau de surveillance de la qualité de l'air pour les sites de notre étude. Notons que les concentrations journalières en PM₁₀ ne doivent pas dépasser 50 µg/m³ plus de 35 fois par an en 2005, et que ce nombre de dépassements autorisés est dégressif pour atteindre seulement 7 en 2010.

I.3.2. Impacts climatologiques

Le rôle des aérosols dans la problématique générale du changement climatique est désormais reconnu (IPCC, 2001). Néanmoins, de grandes incertitudes quant à leurs impacts réels et la façon de modéliser leurs effets subsistent. Le niveau général de compréhension des

interactions climat/particules est encore très faible (figure I.9). Toutefois, les aérosols affectent de façon significative le bilan radiatif terrestre par deux effets.

D'abord, les particules diffusent et absorbent les radiations lumineuses (effets directs). Pour appréhender l'effet des phénomènes de diffusion, il faut distinguer les radiations solaires (flux incident à la surface terrestre) des radiations thermiques (ré-émises par la surface terrestre). Les radiations solaires ont des longueurs d'onde inférieures à 4 μm (essentiellement dans les longueurs d'ondes visibles), tandis que celles des radiations thermiques sont globalement comprises entre 4 et 20 μm (infrarouge). Etant donné que les aérosols sont principalement de taille inférieure à 4 μm et que les particules diffusent plus fortement les radiations dont la longueur d'onde est voisine de leur taille, les phénomènes de diffusion par les aérosols atmosphériques ont lieu, préférentiellement, dans le spectre solaire. La diffusion du rayonnement solaire engendre une diminution du flux incident et induit un forçage climatique négatif (refroidissement). L'importance de ce forçage négatif est en relation directe avec le nombre de particules, principalement les fines. Notons également que les particules de diamètre supérieur à 2 μm diffusent les radiations thermiques.

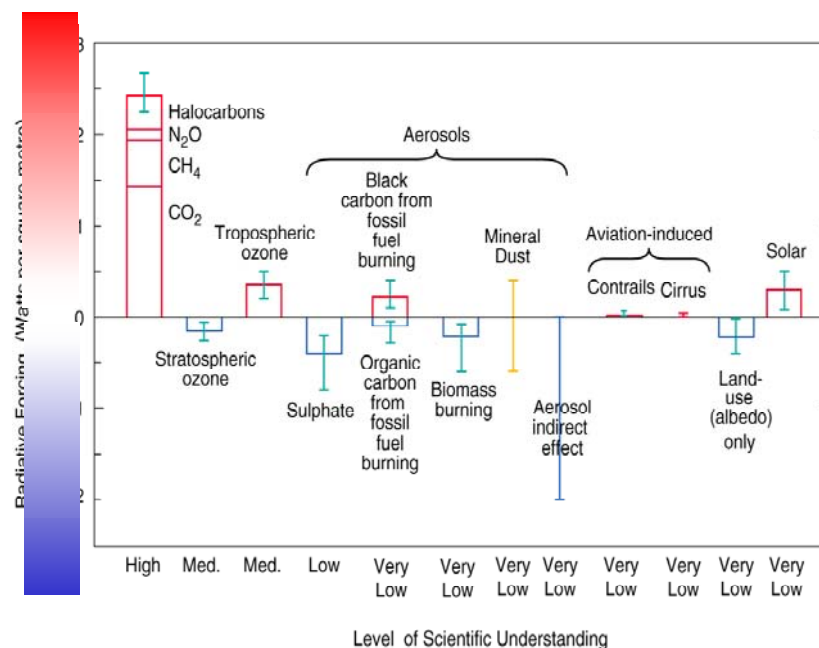


figure I-9: Evolution du forçage radiatif global du système climatique entre l'époque préindustrielle (1750) et l'année 2000 (source IPCC 2001).

Les phénomènes d'absorption induisent, quant à eux, un réchauffement de l'air environnant et donc un forçage positif. Ils sont particulièrement marqués pour le EC, mais dépendent de son degré de mélange avec les autres constituants (composés organiques fonctionnalisés, sulfates, eau...) (Penner et al., 2001). Dans le cas de mélanges internes, c'est-à-dire associé aux autres constituants sur une même particule (et par opposition aux mélanges

externes où les différents constituants sont considérés comme des entités distinctes), Jacobson (2001) a estimé un forçage radiatif du EC supérieur à celui du méthane, deuxième gaz à effet de serre émis par l'homme après le dioxyde de carbone. L'absorbance des particules est donc intimement liée à leur composition, et donc à leurs sources et aux processus de transformations (dégradations chimiques, coagulation...) intervenant au cours de leur transport.

Le second type d'impact des aérosols consiste en une modification de la microphysique et probablement de la durée de vie et de la quantité des nuages (effets indirects) (Penner et al., 2001). Ces effets indirects engendrent une modification de l'albédo planétaire et donc du flux lumineux incident à la surface terrestre. L'impact de cet effet indirect sur le bilan radiatif planétaire est considéré comme négatif (Figure I.9). Les différents processus gouvernant les effets indirects des aérosols sont excessivement complexes et des discussions détaillées sont proposées, notamment par Penner et al. (2001) et Schwartz et Slingo (1996). Notons cependant que ces impacts vont dépendre en premier lieu de la capacité des aérosols à se comporter comme des CCN (Cloud Condensation Nuclei, c.à.d. noyau de condensation nuageuse). Cette capacité sera fonction principalement de la taille des particules mais également de leur composition en surface, liée à leur hygroscopicité ou à leur solubilité. Une meilleure connaissance de la composition des aérosols, et notamment en ce qui concerne la matière organique, apparaît là encore comme indispensable, accompagnée d'études de ses propriétés. En effet, le rôle de ses propriétés n'est pas encore clair et certaines études ont montré que les composés organiques inhibaient la formation de gouttelettes (Jacobson et al., 2000) alors qu'au contraire Novakov et Penner (1993) ont mis en évidence que les aérosols organiques pouvaient contribuer significativement à la masse totale des CCN, ce phénomène apparaissant comme particulièrement vrai pour les aérosols organiques secondaires (Cruz et Pandis, 1997).

Notons, enfin, que l'impact des aérosols sur le bilan radiatif terrestre (effets directs et indirects) est globalement négatif et tend à s'opposer au forçage radiatif positif des gaz à effet de serre (figure I.9). Toutefois, même s'il était établi que l'effet de refroidissement par les aérosols était de même ampleur que l'effet de réchauffement des gaz à effet de serre, l'hétérogénéité spatiale des concentrations, des tailles, et des compositions des aérosols, associée à leur faible temps de résidence, empêcherait de considérer que leur impact pourrait compenser effectivement le réchauffement induit par les gaz.

I.3.3. Conclusion

Les impacts sanitaires et climatologiques des aérosols sont donc largement démontrés sur le plan qualitatif, mais de grandes incertitudes demeurent sur le plan quantitatif. En ce qui concerne plus précisément la matière carbonée contenue dans l'aérosol, il vient plusieurs

remarques. Dans le cas de la pollution urbaine par les particules, d'origine essentiellement anthropique, la matière carbonée est un composant majoritaire de l'aérosol fin à l'origine des problèmes de santé publique. Il est alors essentiel de bien comprendre les sources et mécanismes conduisant aux concentrations mesurées en zone urbaine. En ce qui concerne les impacts climatologiques, la fraction élémentaire de la matière carbonée (EC) a tendance à augmenter l'effet de serre. Les effets de la fraction organique (OC), plus complexes, semblent plus intenses et en sens inverse, mais les incertitudes sont très fortes. Une meilleure compréhension globale de OC, ainsi que de ses fractions primaire/secondaire et soluble/insoluble font partie des améliorations nécessaires à nos connaissances pour mieux quantifier ses impacts environnementaux.

Il est clair que notre étude ne prétend pas aborder toutes les questions en suspens à propos de la matière carbonée contenue dans les aérosols. Il est de plus évident que la grande hétérogénéité de la composition chimique des particules oblige à des études spécifiques, et locales. Les cadres géographiques, temporels et contextuels de notre étude ainsi que les objectifs spécifiques de ce travail sont précisés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II.

CADRE DE L'ETUDE ET OBJECTIFS

CHAPITRE II. CADRE DE L'ETUDE ET OBJECTIFS

Cette partie présente le contexte local de ce travail. La partie II.1 est consacrée à une description du programme POVA (Pollution des Vallées Alpines), dans lequel s'insère notre étude. Les parties II.2 et II.3 suivantes sont dédiées à la présentation des vallées étudiées : spécificités de la dynamique atmosphérique dans les vallées (II.2) et présentation plus détaillée des deux vallées où sont localisés nos sites de prélèvements (II.3). La dernière partie (II.4) contient de plus une description du trafic routier dans ces deux vallées.

Après avoir présenté dans ce chapitre le contexte local de l'étude (POVA), la spécificité des sites étudiés et la méthodologie adoptée dans ce cadre, ainsi que la problématique plus générale de l'étude de la matière carbonée dans le chapitre précédent, nous concluons cette partie par les objectifs de notre étude. Ils sont donc d'une part liés aux objectifs de POVA, mais les dépassent pour apporter une contribution à la problématique plus générale de la compréhension des processus liés à la matière carbonée dans les aérosols.

II.1. Cadre de l'étude : POVA

La communauté scientifique nationale et internationale s'est mobilisée depuis de nombreuses années dans le but de mieux comprendre les mécanismes complexes associés à la chimie de l'atmosphère, dans l'espoir de permettre d'élaborer des politiques de contrôle visant à limiter la pollution. A l'échelon national, deux grands programmes intégrés ont été mis en œuvre dans le cadre de la lutte contre la pollution atmosphérique locale et régionale : ESQUIF (Etude et Simulation de la Qualité de l'air en Ile de France) à l'échelle de l'agglomération parisienne, et ESCOMPTE (Expérience sur Site pour CONtraindre les Modèles de Pollution atmosphérique et de Transport d'Emissions) dans la région de Marseille - Etang de Berre. A ce jour, aucun programme d'envergure nationale n'a été réalisé pour des régions montagneuses. Les vallées alpines représentent cependant un cadre très particulier pour ce type d'étude, compte tenu de la concentration spatiale des émissions de précurseurs (en particulier celles dues au trafic routier) en vallées encaissées, et des conditions dynamiques et chimiques spécifiques (activité convective, brises de vallée et rayonnement solaire intense lié à l'altitude en été, mais aussi inversions thermiques et couverture neigeuse en hiver, etc...). A ces contraintes géographiques locales s'ajoutent des spécificités majeures pour la problématique générale de la qualité de l'air en Rhône Alpes:

- le 24 mars 1999, l'incendie du tunnel du Mont-Blanc a stoppé net le transit international dans la vallée de Chamonix, réduisant ainsi au minimum le nombre de camions dans ce couloir alpin pendant la période de fermeture. Assumant la majorité du report du trafic, le

nombre de poids lourds dans la vallée de la Maurienne a, quant à lui, considérablement augmenté, alors même que l'autoroute permettant l'accès au tunnel du Fréjus n'était pas encore finalisée. La circulation dans cette vallée, a été, durant cette période, aussi importante que celle prévue dans 10 ans,

- alors que se profile la réalisation de la liaison ferroviaire Lyon-Turin, il est indispensable d'estimer les conséquences de la réalisation d'un tel projet au regard de l'évolution du trafic routier,
- l'image des vallées alpines repose en partie sur la relative pureté des hautes montagnes et sur la préservation du patrimoine, et une part importante de l'activité économique dépend du tourisme lié à cette image. Les objectifs de qualité de l'air dans ce contexte sont donc subjectivement très éloignés des normes nationales ou européennes établies pour de grands centres urbains.

L'ensemble de ces points place le programme POVA au cœur d'une problématique à la fois sensible car très médiatisée, et complexe. Plusieurs programmes de recherche ont toutefois été menés sur la thématique de la pollution atmosphérique en vallées alpines : l'étude menée par Marcoux et al. (1998), le projet TRANSALP, financé par l'Entente Région Rhône-Alpes, qui constitua, par ailleurs, l'amorce du programme POVA, et le programme Ecosystèmes, Transports, Pollutions (ETP) financé par l'ADEME/PREDIT. Néanmoins, ces études, souvent très ponctuelles, ne prenaient en compte qu'un nombre limité d'espèces chimiques, la plupart gazeuses. Le programme VOTALP (*Vertical Ozone Transports in the ALPs*), conduit entre 1996 et 1998, constitue, véritablement, le premier projet d'envergure réalisé en milieu alpin. Son principal objectif était de comprendre les phénomènes dynamiques et chimiques gouvernant les concentrations d'ozone, en se focalisant sur son transport vertical, dans une région montagneuse (Wotawa et Kromp-Kolb, 2000). Enfin, le projet Espace Mont-Blanc, financé par INTERREG, se consacrait à l'étude des sources, des mécanismes de dispersion et du rayonnement UV dans les vallées jouxtant le massif du Mont Blanc. Ainsi, des mesures de NO_x, d'ozone, de COV, de poussières (PM₁₀, PM_{2.5}), d'HAP, de métaux lourds et de radiation UV sur des stations au sol, ainsi que des mesures aéroportées d'ozone et de ses précurseurs gazeux ont été effectuées.

Ces études étaient essentiellement consacrées à la problématique de l'ozone, et les mesures de particules n'ont pas fait l'objet, à notre connaissance, de publication. La proposition du programme POVA, et en particulier le volet concernant les mesures des propriétés des aérosols par le LGGE, sont décrits plus en détail ci-dessous.

II.1.1. Objectifs généraux du programme POVA

La thématique générale du programme POVA concerne donc la qualité de l'air en vallée alpine. Fort des résultats des programmes déjà réalisés, 4 objectifs principaux et complémentaires ont été définis pour le programme général :

- 1) dresser un état des lieux comparatif de la pollution liée au trafic véhiculaire en vallée de Chamonix et de la Maurienne, avant et après la réouverture du tunnel du Mont Blanc,
- 2) évaluer les parts respectives des différents types d'émissions : biogéniques et anthropiques (émissions véhiculaires, émissions industrielles, émissions domestiques, feux de végétaux) et déterminer leurs variabilités en fonction des conditions environnementales,
- 3) développer un outil opérationnel de modélisation de la dispersion de la pollution atmosphérique appliqué au cas des vallées alpines, directement exploitable par L'Air-APS, qui permette de réaliser des études de scénario,
- 4) initier des études d'impact de la pollution dans ces deux vallées, avec l'établissement de cartes d'exposition en fonction des études de scénario.

II.1.2. Méthodologie générale de POVA

La stratégie initiale mise en place pour atteindre ces objectifs était basée sur un calendrier initial de réalisation de 3 ans (été 2000-été 2003) et sur le couplage étroit entre observations et modélisation.

Elle comprend, tout d'abord, un volet d'études de terrain. Des campagnes de mesures intensives (aéroportées et au sol) ont permis de caractériser la composition chimique de l'atmosphère des vallées et la dynamique atmosphérique associée, dans des conditions météorologiques et environnementales très différenciées (en été et en hiver). Une première finalité de ces campagnes était tout d'abord d'établir un bilan comparatif de l'état de la pollution pour les deux vallées, que ce soit dans les conditions de fermeture du tunnel du Mont Blanc, puis après sa réouverture, en accord avec le premier objectif. Au cours de ces campagnes, les espèces chimiques essentielles pour une meilleure compréhension des émissions et des processus gouvernant l'évolution des concentrations ont été prises en compte, afin d'atteindre le second objectif.

Ces études détaillées, mais ponctuelles dans le temps, sont replacées dans le contexte des variations à plus long terme, avec le suivi continu annuel de quelques espèces chimiques importantes pour l'évaluation des épisodes de pollution. Cette action s'appuyait sur les surveillances menées par l'AIR APS aux deux stations de mesure du réseau (à Chamonix et Saint-Jean-de-Maurienne), auxquelles ont été adjointes des mesures complémentaires. L'objectif initial était de valider la représentativité des campagnes intensives, le premier suivi

annuel permettant aussi d'orienter le choix des périodes de campagnes intensives de la seconde partie du projet. Nous verrons par la suite que les données obtenues lors de suivi continu nous apporte un grand nombre d'informations sur l'origine et les mécanismes de la pollution atmosphérique observée à Chamonix et St Jean de Maurienne.

Ces études de terrain ont été étroitement associées au volet de modélisation du programme. Ce volet a consisté tout d'abord à développer un Système d'Informations Géoréférencées (SIG) propre à chacune des vallées. Ces SIG intègrent l'ensemble des données nécessaires au développement des modélisations numériques de la chimie de l'atmosphère. Sur la base des modèles numériques de terrain (MNT), différentes couches d'informations sont intégrées aux SIG, donnant, entre autres, une description des occupations du sol, des populations et des différents types de sources d'émission d'espèces chimiques vers l'atmosphère (biogéniques et anthropiques). Les informations contenues dans les SIG sont associées aux résultats (chimie, météorologie) des campagnes de mesures intensives et servent comme base de données pour la modélisation numérique de la chimie de l'atmosphère. Cet ensemble a permis de valider le comportements physico-chimiques et/ou dynamiques du modèle sur les périodes de campagnes intensives (Brulfert, 2004). Il était prévu initialement que le code numérique général développé couple, à terme, les schémas d'émission, la dynamique atmosphérique et la chimie multiphasique (prenant en compte à la fois la phase gazeuse et les aérosols). Ce dernier aspect ne sera finalement pas réalisé dans le cadre de POVA. Une présentation plus complète du programme, de la stratégie, des moyens mis en œuvre, du bilan des actions de terrain et de quelques premiers résultats est en cours (Jaffrezo et al., 2005).

II.1.3. Implication et objectifs du LGGE dans POVA

Les actions entreprises par le LGGE dans le cadre du programme POVA concernent essentiellement la caractérisation chimique des aérosols, dans le but de documenter et de comprendre les processus à l'origine des niveaux de PM_{10} mesurés dans les vallées. Ces actions concernent directement les objectifs 1 et 2 du programme, pour ce qui est de la pollution liée aux PM_{10} . Elles constituent aussi une partie de la base de données nécessaire à l'aboutissement de l'objectif 3. Des actions sensiblement différentes et complémentaires ont été menées d'une part sur les périodes d'observation intensives et d'autre part sur le suivi continu, afin d'atteindre les objectifs fixés. Ces actions sont décrites ci-dessous.

Périodes d'observation intensives (POI) :

L'objectif des campagnes intensives est de renseigner les processus d'évolution des aérosols sur des pas de temps cohérents avec la compréhension des phénomènes à petites échelles de temps et d'espace (niveaux de concentration, sources, processus d'évolution des

aérosols...) dans des conditions hivernales et estivales typiques. La stratégie d'échantillonnage a évolué au cours du temps, et s'est largement étoffée entre la première campagne (été 2000), et la dernière (été 2003). En effet, si les deux premières campagnes ont été réalisées dans un climat de relative urgence (due à l'imminence de la réouverture supposée du tunnel du Mont Blanc à cette période), le délai finalement laissé par les multiples retards dans cette réouverture a permis d'affiner les stratégies et de réunir des outils et des moyens non disponibles lors des premières campagnes.

En pratique, les actions du LGGE lors des POI ont consisté dans le prélèvement d'aérosols en vue de l'analyse de ses composants majoritaires sur 5 sites par vallée (en moyenne), et sur des pas de temps représentant un compromis entre les processus étudiés et les capacités analytiques. Les sites ont été choisis afin de décrire au mieux la diversité des situations rencontrées sur l'ensemble de chaque vallée, et la plupart des sites étaient équipés de préleveurs automatiques d'aérosols. Un site par vallée était maintenu manuellement et comportait une instrumentation beaucoup plus développée pour une étude détaillée des caractéristiques de la phase particulaire. C'est surtout cette instrumentation qui a évolué au cours des POI, pour aboutir au cours des POI été 2003 et hiver 2003 à un panel de prélèvements simultanés mettant en œuvre :

- 5 types de prélèvement d'aérosols totaux sur des pas de temps de 4h, pour la mesure de la composition chimique (matière carbonée, inorganique et crustale), pour l'étude des artefacts de prélèvement de la matière organique, et pour une étude gravimétrique (comparaison avec les PM10 mesurées par TEOM),
- 3 prélèvements d'aérosol par impacteurs, sur un pas de temps de 24h, pour la mesure de la composition chimique (matière carbonée, espèces ioniques, espèces élémentaires) en fonction de sa distribution en taille,
- 1 prélèvement de gaz (gaz acides et ammoniac) pour l'étude de précurseurs.

Plusieurs autres groupes étaient impliqués pour des mesures ayant trait à l'aérosol (Jaffrezo et al., en préparation). Un certain nombre de résultats font déjà l'objet de publications (Colomb et al., 2002; Marchand et al., 2003; Aymoz et al., 2004), de thèses (Colomb, 2002; Marchand, 2003), et plusieurs publications sont en préparation.

Suivi continu (SC) :

Les objectifs des mesures réalisées par le LGGE lors du suivi continu étaient de replacer les résultats des campagnes intensives dans un cadre annuel, de suivre les cycles saisonniers des espèces particulières, et de caractériser les périodes de concentrations maximales, qui ne se situent pas nécessairement lors des campagnes. Pour cela, des prélèvements atmosphériques journaliers d'aérosols ont été maintenus entre février 2001 et juillet 2003 aux deux stations fixes de l'Air APS (à Chamonix Centre et St Jean de

Maurienne), sur un pas de temps de 24h, pour l'analyse des constituants majeurs de l'aérosol (matière carbonée et espèces inorganiques). Cette période de 29 mois est finalement légèrement supérieure aux 2 ans proposés dans le programme initial. Au total, un taux de prélèvement de 90% a été assuré, et à ce jour, 85 % des résultats sont disponibles. Cette base de données (associée aux mesures de l'Air APS (NO_x, O₃, PM₁₀), aux mesures du GRECA (COV), aux données météorologiques et aux comptages routiers) est à notre connaissance unique en Europe.

II.2. Caractéristiques dynamiques des vallées

De part leur géomorphologie, les vallées alpines, et plus généralement les vallées montagneuses, présentent des propriétés les différenciant radicalement des plaines. Ces spécificités s'expriment, notamment, au niveau de la dynamique atmosphérique et rendent la problématique de la pollution liée au transport des biens et des personnes particulièrement aiguë.

Les processus de dynamique atmosphérique au sein des vallées montagneuses sont influencés à la fois par les processus à l'échelle synoptique, mais également par des processus internes aux vallées. Ces derniers sont majoritairement dus à des effets thermiques. Dans les cas de forçage synoptique faible, les phénomènes thermiques constituent les seuls mécanismes dispersifs. Ils revêtent donc une importance particulière dans l'étude de la pollution atmosphérique au sein d'une vallée. Des présentations plus poussées sur les phénomènes dynamiques intervenant dans les vallées sont proposées notamment par Fujibe et al. (1999) et Anquetin et al. (1998, 1999). Nous nous contenterons, dans cette partie, d'une présentation générale de ces différents mécanismes (Thillet, 1997).

II.2.1. Les brises de pente et de vallée

Les brises de pentes et de vallée sont deux phénomènes intimement liés, les brises de pentes constituant, souvent, l'amorce des brises de vallées.

Brise diurne montante :

L'échauffement des pentes au soleil favorise la création d'ascendances car le sol augmente alors la température de l'air à son contact, le rendant ainsi plus léger que l'air ambiant au même niveau. Ces ascendances provoquent un appel d'air, dans la mesure où l'air qui s'échappe en altitude doit être renouvelé. Par convection, l'air de la vallée comble le déficit. Ainsi, depuis les plaines bordant les montagnes, s'organise un flux à travers les vallées, en direction des sommets : c'est la brise d'aval ou brise montante (figure I.20). Elle s'établit en milieu de matinée et s'éteint avec le coucher du soleil. En moyenne, la brise d'aval atteint

15 à 20 km.h⁻¹ en été au cours des belles journées et se fait surtout sentir dans les basses couches de l'atmosphère. C'est également un phénomène progressif, dépendant de la rugosité du sol et de l'ensoleillement, et susceptible de se renforcer jusqu'à ce que le soleil atteigne son zénith. Enfin, étant majoritairement gouvernée par les processus thermiques, cette brise diurne est moins perceptible l'hiver.

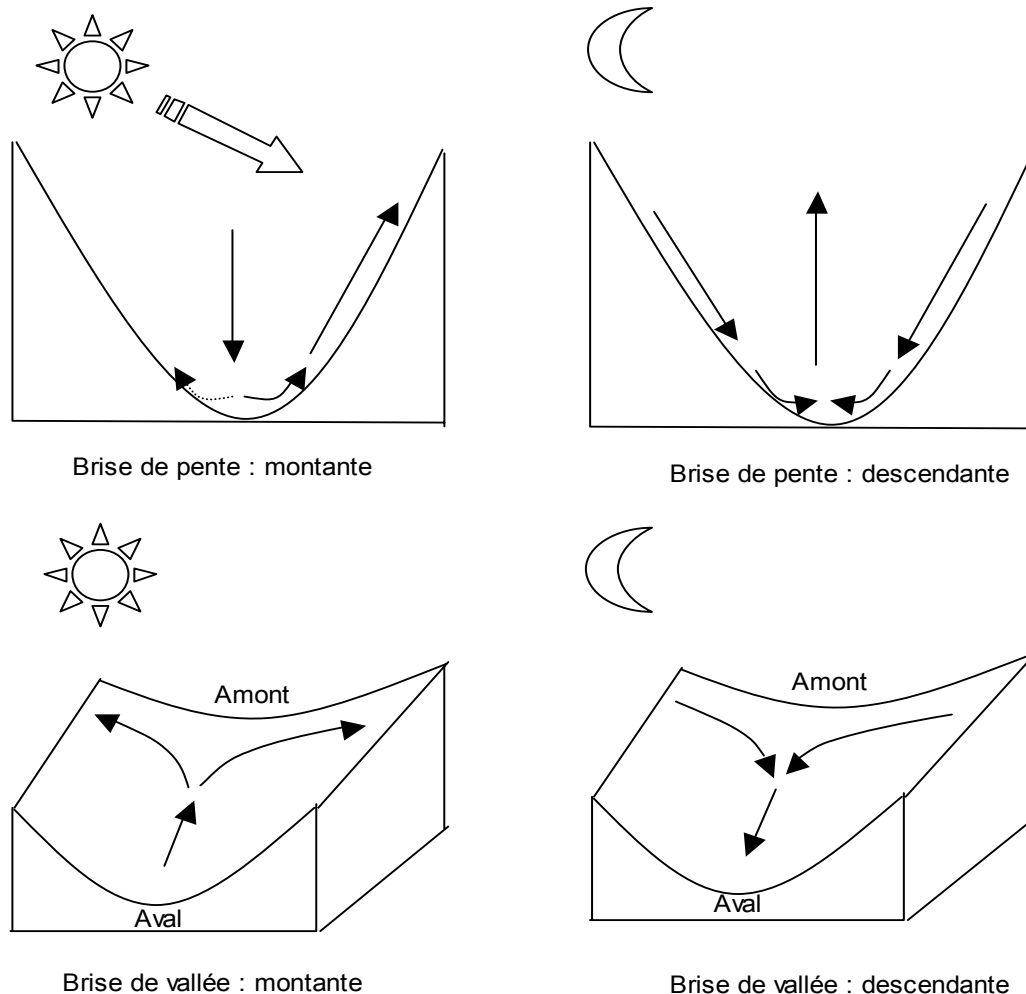


figure II-1: Schématisation des brises de pentes et de vallées.

Brise nocturne descendante :

A l'inverse, au cours des nuits dégagées, le sol rayonne sa chaleur vers l'espace, et donc se refroidit. L'air à son contact voit également sa température baisser et devient plus lourd. Par simple effet gravitationnel, il coule le long des pentes jusqu'au fond de vallée. L'air froid s'accumule sur une plus ou moins grande épaisseur, de l'ordre de 100 à 200 m selon la configuration de la vallée. Il s'écoule ensuite facilement vers la plaine dans le cas d'une vallée

en pente régulière et bien ouverte ; il a tendance à s'épaissir dans les dépressions étroites (et la Vallée de Chamonix peut en être un bon exemple). Ce courant froid s'appelle la brise d'amt ou brise descendante (figure I.20). Ce phénomène s'établit dès que le soleil cesse d'échauffer les pentes. Il est également progressif et dépend de la rugosité du sol et de la température des basses couches en vallée.

II.2.2. Phénomènes d'inversions thermiques

Dans la troposphère, d'une manière générale, la température de l'air décroît avec l'altitude au rythme d'approximativement 0,6 °C tous les 100 m (gradient adiabatique). Néanmoins, l'air étant un très mauvais conducteur thermique, et le sol se refroidissant (par rayonnement) plus rapidement que l'atmosphère, une fois le soleil couché, il peut se former, à proximité du sol, des couches d'air dont la température est plus basse que l'air situé immédiatement au-dessus, créant ainsi une inversion thermique.

Après le lever du soleil, le développement vertical de cette couche située près du sol s'accroît sous l'effet de mouvements de convection. Elle peut, par la suite, être détruite par des mouvements convectifs intenses ou par le vent synoptique. Ces mécanismes ne sont pas propres aux systèmes montagneux mais ils y apparaissent plus fréquemment et de façon plus marquée, particulièrement l'hiver et lors de nuits dégagées. En effet, dans les vallées encaissées, relativement protégées des vents synoptiques, le sol n'est irradié par le rayonnement solaire que tard dans la journée, voir pas du tout, spécialement l'hiver, limitant ainsi les mouvements convectifs et donc la possibilité de briser rapidement la couche d'inversion. En montagne, ce phénomène est accentué par les brises nocturnes descendantes amenant de l'air froid des sommets vers la vallée. Dans le cas de vallées étroites et accidentées, l'air froid, plus lourd, s'accumule et forme une nappe très stable en fond de vallée.

La figure II.2 illustre l'apparition de ces couches d'inversions. Le gradient de température provoque une forte stabilité dans les premières dizaines de mètres au dessus de Chamonix. On voit que l'ozone est détruit sur cette épaisseur (avec environ 10 ppb en valeur résiduelle), et retrouve ensuite de manière très abrupte son niveau de la troposphère libre, environ 45 ppb dans notre cas. Ce très fort écart dans les concentrations d'ozone entre les 100 premiers mètres et les couches atmosphériques supérieures montre que NO, émis au niveau du sol, est complètement piégé dans cette couche proche du sol et que cette couche n'est pas du tout mélangée aux couches supérieures. Les gaz et les particules émises au niveau du sol vont former une "nappe" de pollution pouvant être perceptible visuellement (voir figure II.3).

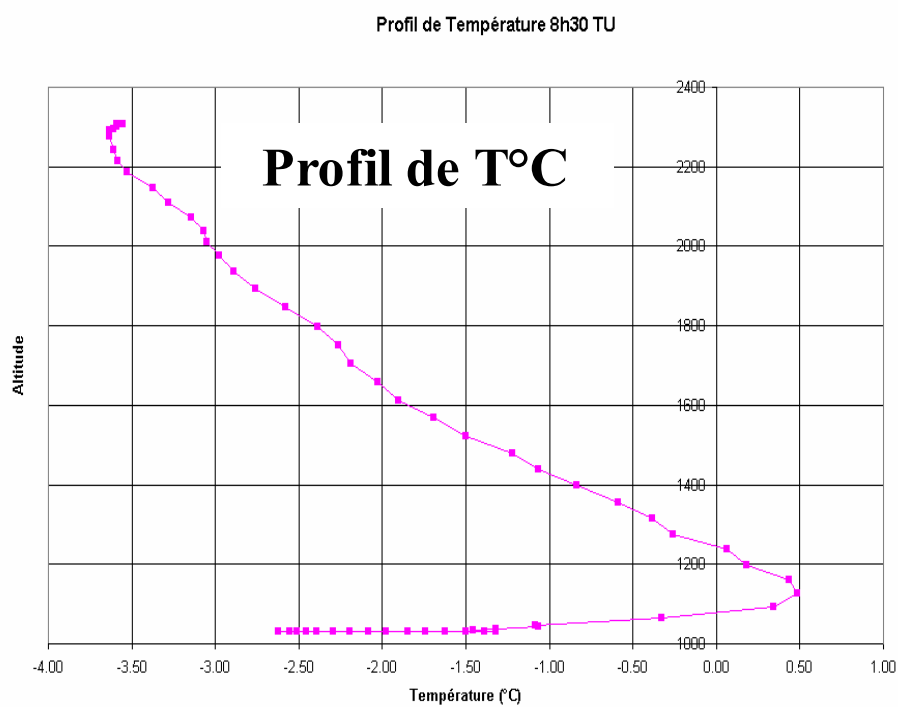
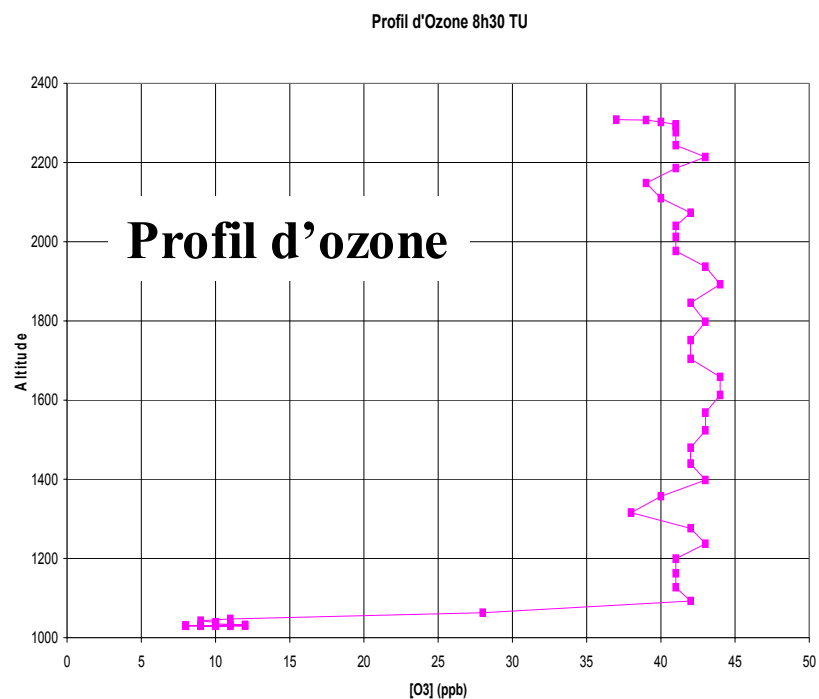


figure II-2: Profils verticaux d'ozone et de température obtenus le 17/01/03 à 10h sur le premier tronçon du télécabine de l'Aiguille du Midi, entre Chamonix et le Plan de l'Aiguille. (Données obtenues par P Perros, LISA).



figure II-3: Conséquence d'un phénomène d'inversion thermique sur Chamonix : une nappe bleuâtre stagne au dessus de la ville (photo prise le 19 Janvier 03 durant la POI d'hiver 2003, à 10h du matin).

En résumé, par beau temps, en hiver (mais éventuellement aussi en été), des couches stables se forment dans l'atmosphère et limitent, voir suppriment totalement, les mouvements verticaux. Une des conséquences est l'accumulation des polluants dans les zones habitées des fonds de vallée. La position et l'"étanchéité" de ces "couvercles" qui piègent la pollution dans la vallée évoluent au cours des heures de la journée sous l'effet des variations d'ensoleillement. Décrire la structure verticale de l'atmosphère et les échanges entre couches aux diverses altitudes est donc primordial pour une meilleure compréhension des mécanismes dispersifs de la pollution. Il est cependant clair que l'apparition de couches d'inversion est probablement l'un des facteurs prépondérants dans les mécanismes conduisant aux concentrations de polluants émis au sol, du fait que leur accumulation sera dans ce cas extrêmement favorisée.

II.3. Caractéristiques physiques, démographiques, économiques et infrastructures routières principales des vallées étudiées

Une carte représentant la situation géographique des deux vallées est proposée dans le chapitre III (figure III.2).

II.3.1. Vallée de la Maurienne

La vallée de la Maurienne (Savoie) s'étend le long d'un arc, sur 130 km de Aiton à Bonneval/Arc (points extrêmes de la vallée). Elle est relativement encaissée et entourée, au nord, du massif de la Vanoise dont les sommets culminent entre 2500 et 3800m d'altitude, et au sud des crêtes de La Levanna à La Ciamarella où aucun col ne s'abaisse en-dessous de 3000m, puis du massif d'Ambin. Sa rive sud est également caractérisée par deux vallées transversales, relativement ouvertes, menant aux cols de la Croix de Fer et du Galibier. L'altitude du fond de vallée augmente progressivement de St Jean de Maurienne (550 m) à Sollières (1340 m). Sa largeur est très variable et comprise entre quelques dizaines de mètres dans le défilé d'Orelle, à plusieurs kilomètres. La vallée est habitée par 42 000 résidents permanents, répartis sur 63 communes (données 1999, INSEE) et représentant 11% de la population active de la Savoie. Les communes les plus importantes sont St Jean de Maurienne, St Michel de Maurienne et Modane comptant respectivement 15.666, 5.670 et 6.547 habitants en 1999.

Un tissu industriel important est implanté dans cette vallée qui, depuis 1890, a joué un rôle pionnier dans l'avènement de l'électrometallurgie et l'électrochimie. Bien qu'en perte de vitesse depuis une trentaine d'années, un certain nombre de grandes structures sont encore présentes dans la vallée. Elf Atochem est implanté à Epierre (20 km en aval de St Jean de Maurienne, 67 salariés, chimie du phosphore –synthèse d'acides phosphoriques, d'anhydride phosphorique- et fabrication de produits de dégraissage et décapage) et à La Chambre (10 km en aval de St Jean de Maurienne, 255 salariés, production d'amines –75 000 tonnes en 1999- et de solvants organiques –20 000 tonnes en 1999-) (données recueillies par Chenal et Nicot, 2001). Le pôle métallurgique est principalement constitué par l'usine Métal Temple (St Michel de Maurienne, 420 salariés, production de pièces d'acier), et par Pechiney Aluminium (St Jean de Maurienne, fabrication d'aluminium et d'électrodes en carbone).

Le réseau routier de la Maurienne est doté, outre les routes secondaires, de deux principaux axes :

- la route nationale 6 (RN 6) parcourt toute la vallée jusqu'à Lanslebourg (15 km en amont de Sollières) où elle bifurque vers le Col du Mont-Cenis (2046 m), et redescend sur l'Italie,
- l'autoroute (A 43), mise en service dans son intégralité de tracé courant Juillet 2000, remonte la vallée jusqu'au tunnel du Fréjus, surplombant la ville de Modane.

II.3.2. Vallée de Chamonix

La vallée de Chamonix (Haute Savoie) est enclavée entre le massif du Mont Blanc, très haut et très large, constitué de dômes comme le Mont Blanc (4807 m) et d'aiguilles comme l'Aiguille Verte (4122 m), et le massif des Aiguilles Rouges culminant à 2965 m. Fermée à l'aval par la Cluse de Servoz et à l'amont par le Col des Montets, la vallée de Chamonix est très encaissée et caractérisée par les plus forts dénivelés des Alpes, Chamonix n'étant guère qu'à 1000 m d'altitude au pied du Mont Blanc. La vallée de Chamonix quasi rectiligne et orientée SO-NE n'est longue que de 17 km entre les Houches et Argentière (voir carte § IV.3.2) (figure I.25).

Elle ne compte qu'environ 15 000 habitants permanents dont 9 830 dans la commune de Chamonix-Mont-Blanc (données 1999, INSEE). Vallée éminemment touristique, sa population augmente d'un facteur de l'ordre de 5 certains mois de l'année. En 1991, elle disposait déjà d'une capacité d'accueil de 55 000 lits (Estienne, 1991). Le tourisme est également la clef de son activité économique et aucune infrastructure industrielle n'est présente.

La vallée de Chamonix est parcourue sur toute sa longueur d'abord par la route nationale 205 jusqu'à Chamonix (la N205 se prolongeant jusqu'au tunnel du Mont Blanc), puis par la route nationale 506 rejoignant la Suisse via le col des Montets.

II.4. Trafic routier dans les vallées alpines et impact de la fermeture du tunnel du Mont-Blanc

II.4.1. Problématique générale

« *Alpes : l'asphyxie* », « *Alpes : les transports en question* » ou « *Mont-Blanc : la querelle des tunnels* » titraient respectivement Télérama (n°2620, du 1^{er} Avril 2000), Alpes Magazine dans un numéro spécial (n°8, 2000) entièrement consacré à cette problématique, et Libération (1^{er} et 2 septembre 2001). Ces trois exemples, parmi de nombreux articles ayant émaillé la presse nationale depuis l'accident sous le tunnel du Mont Blanc, montrent à quel point le transport routier dans les Alpes, et particulièrement celui du fret par les poids lourds, est devenu une préoccupation majeure de la population et pas seulement celle directement concernée. Cette question, et plus généralement celle posée par les échanges commerciaux et leurs nuisances, est devenue un enjeu de société majeur au même titre que la sécurité alimentaire. Là encore, s'affrontent les intérêts économiques et environnementaux. La problématique du transport routier dans les Alpes résulte d'une problématique plus large qui doit être examinée à l'échelle européenne.

Le transport de fret a augmenté considérablement, au sein de l'Union Européenne, au cours de ces 20 dernières années. Les changements de productions et des circuits d'alimentation et les distances croissantes ont eu comme conséquence une augmentation de 55% du tonnage.km de marchandises transportées entre 1980 et 1998, avec la plus grande croissance annuelle observée pour les transports routiers (+ 3,9% en moyenne) (EEA, 2001). Le transport par poids lourds représente à l'heure actuelle 43% du transport total de fret, contre 33% en 1980 (EEA, 2001).

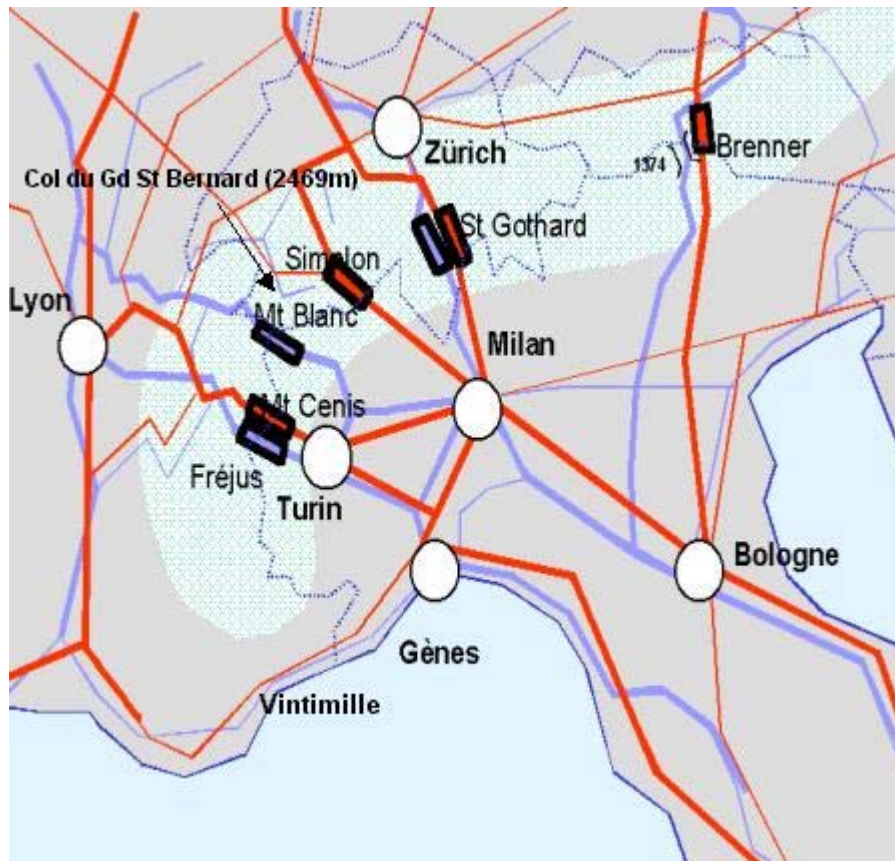


figure II-4: Principaux axes de circulation alpins (bleu : axes routiers, rouge : axes ferroviaires)
(Sources : ministère de l'équipement : <http://www.equipement.gouv.fr/mont-blanc/index>)

Pour le massif alpin, le problème spécifique du transport routier est étroitement lié à sa localisation entre deux grands centres économiques européens. L'important taux de croissance du transport de fret à travers les Alpes résulte des échanges entre les centres économiques traditionnels du nord de l'Europe et les régions économiques croissantes du Sud. De plus, les Alpes constituent une barrière naturelle. Pour son franchissement, seul un nombre limité de voies de circulation à haute capacité est disponible. Pour le trafic routier, les principales voies de communication (voir figure II.4) assurant la quasi-totalité du transport de fret sont:

- Vintimille (Auroroute A8/A10), Tunnel du Fréjus (A43/N506/N6) et le tunnel du Mont Blanc (A40/N205) pour la France ;

- Col du Grand Saint Bernard (Route fédérale 21/27), tunnel du Gothard (Autoroute N2) pour la Suisse ;
- Brenner (autoroute A12/A13) pour l’Autriche.

Parmi ces différents axes, les passages français assument un tonnage de marchandises transportées relativement équivalent et compris entre 18 et 23 millions de tonnes (données 1998 ; EAA, 2001). Ils constituent chacun des points de passages privilégiés après celui du Brenner (environ 45 millions de tonnes en 1998). Au cours des 20 prochaines années, un doublement du transport de fret à travers les Alpes est attendu, ainsi qu’une augmentation de 50% du transport de passagers (EAA, 2001).

II.4.2. Cas des vallées de la Maurienne et de Chamonix : impact de la fermeture du tunnel du Mont Blanc sur le trafic des poids lourds

En moyenne annuelle, pour l’année 1998, transitaient par le tunnel du Mont Blanc (vallée de Chamonix) 5473 véhicules par jour dont 2128 poids lourds. Au cours de la même année, le trafic moyen au sein du tunnel de Fréjus (vallée de la Maurienne) était de 3875 véhicules par jour dont 2153 poids lourds (données Air-APS).

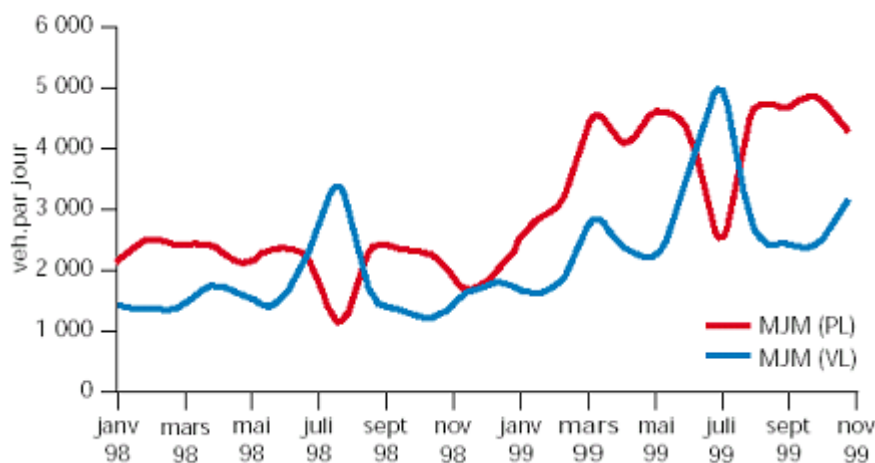


figure II-5: Evolution du trafic routier dans le tunnel du Fréjus (Maurienne) (Moyennes mensuelle PL : Poids lourds ; VL : Véhicules légers) (d’après EEA, 2001).

A la suite de l’accident sous le tunnel du Mont Blanc (le 24 mars 1999) et de sa fermeture, le trafic routier, et spécialement celui des poids lourds, s’est quasi intégralement reporté sur le tunnel du Fréjus (figure II.5). En effet, les moyennes annuelles établies pour l’année 2000, font état de 7428 véhicules par jour dont 4244 poids lourds transitant par le tunnel du Fréjus (données Air-APS). En un an, la circulation poids lourds a donc doublé dans la vallée de la Maurienne.

II.4.3. Trafic dans les vallées pendant l'étude POVA

Cette partie descriptive du trafic dans les vallées est brièvement présentée ici car en découle des conséquences directes sur certains objectifs du programme POVA. Le tunnel du Mont Blanc est resté fermé sur la plus grande partie de l'étude, pour rouvrir aux véhicules légers (VL) et progressivement aux PL dans les derniers mois du suivi continu. Après de multiples retards dans sa réouverture, le tunnel du Mont Blanc a finalement réouvert les :

- 9 mars 2002 : ouverture aux VL
- 8 avril 2002 : ouverture aux cars et PL de -19T
- 13 mai 2002 : ouverture aux PL+19T & -4 essieux
- 25 juin 2002 : ouverture à tous véhicules, avec cars et PL en alternat
- 1^{er} mars 2003 : ouverture à tous véhicules sans alternat.

L'étude de la source potentielle d'aérosol que représentent les véhicules dans les vallées est l'une des principales raisons d'être du programme POVA. L'une des questions est de quantifier le rôle de cette source (en particulier la source liée au trafic international routier) par rapport aux autres, afin de savoir si une réduction de ce trafic aurait une influence sur les niveaux de PM₁₀ dans les vallées. Les comptages routiers ont été obtenus auprès des services d'exploitation des directions départementales de l'équipement des départements de la Savoie et de la Haute-Savoie en ce qui concerne les RN6 à St Michel de Maurienne et RN205 au tunnel des Chavants. Les comptages autoroutiers ont eux été obtenus auprès des sociétés d'autoroute de chacune des vallées.

En ce qui concerne la vallée de Chamonix, nous disposons de comptages de véhicules continus sur la période du suivi en entrée de vallée, au tunnel des Chavants C'est un point stratégique, passage obligé pour accéder à la vallée. En Maurienne, vallée beaucoup plus étendue, nous avons choisi d'utiliser le débit de véhicules dans la vallée au plus près du site de mesure du suivi continu, à St Michel de Maurienne, environ 15km en amont de St Jean de Maurienne. Le débit y est reparti sur l'autoroute A43 et la route nationale RN6.

Pour les deux sites, nous utiliserons les nombres journaliers de poids lourds (PL), de l'ensemble des véhicules (tous véhicules, TV) ou encore du nombre de voiture légères (VL, avec TV = PL + VL en première approximation) sans distinction du sens de circulation. Ces voies étant les principaux axes de circulation pour chacune des deux vallées, ces jeux de données permettent de dégager les principales caractéristiques du trafic véhiculaire en Maurienne et à Chamonix.

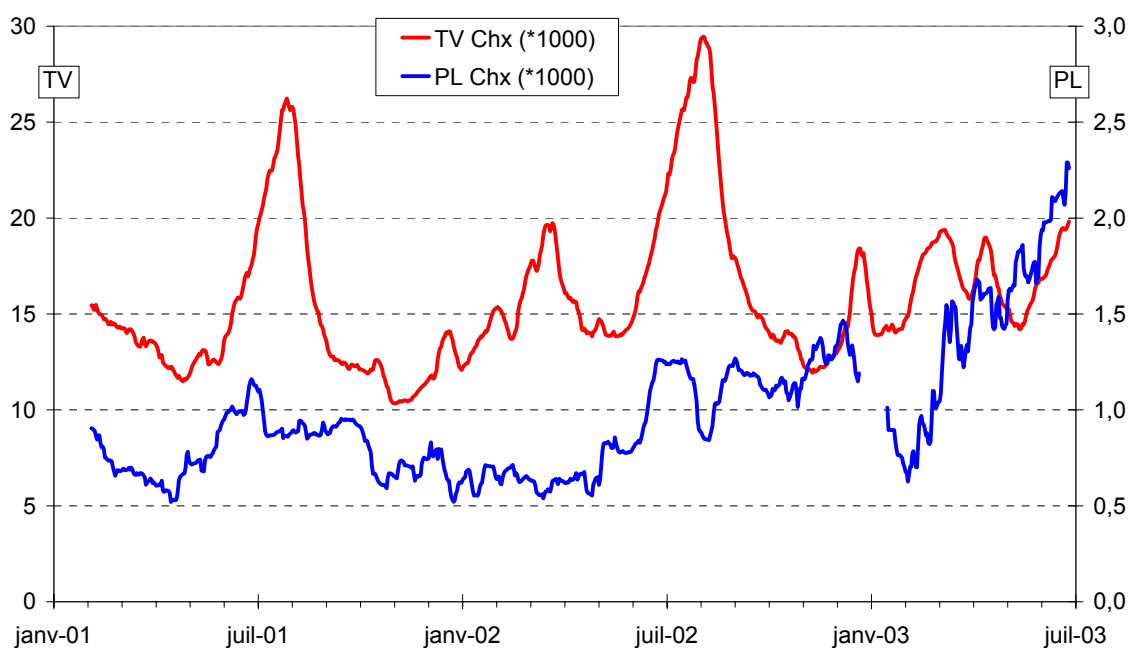


figure II-6: Moyenne glissante sur 14 jours du nombre de PL et TV au tunnel des Chavants sur la période du Suivi Continu.

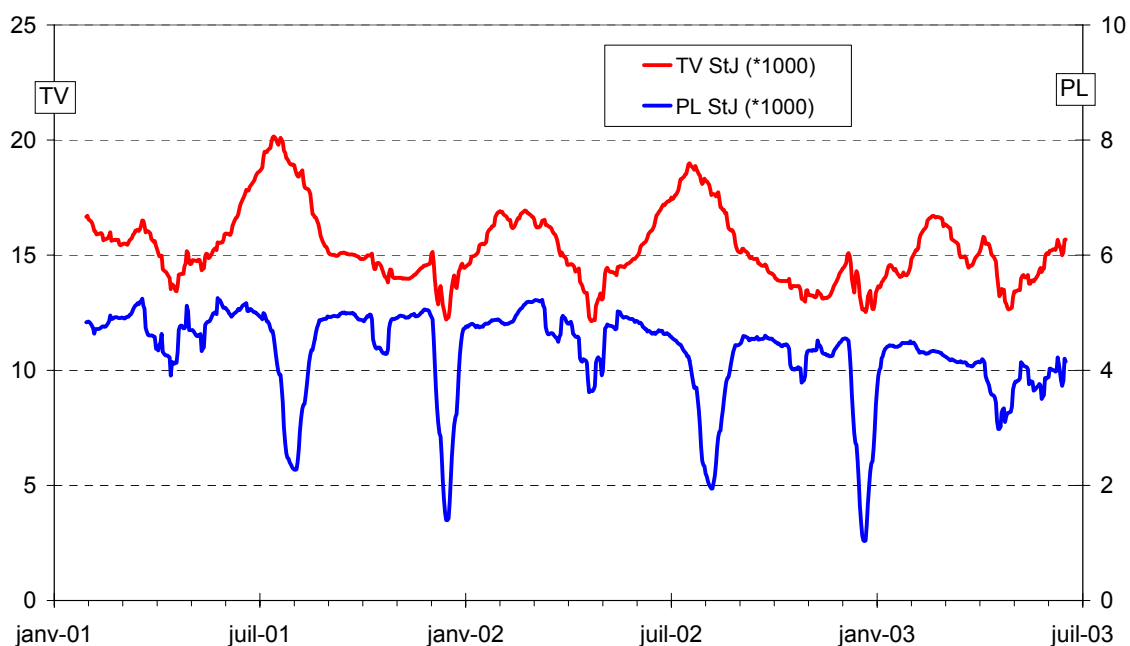


figure II-7: Moyenne glissante sur 14 jours du nombre de PL et TV à St Michel de Maurienne (RN6 + A43) sur la période du Suivi Continu.

Les figures II.6 et II.7 montrent l'évolution du trafic véhiculaire total et poids lourds (TV et PL) dans les deux vallées. Même dans la configuration où le tunnel du Mont Blanc est fermé, le nombre de véhicules transitant par la vallée de Chamonix est très important et supérieur à celui observé en Maurienne. Il est, pour les véhicules légers, en moyenne sur toute cette période, de 13 300 véhicules./jour et peut atteindre plus de 30 000 véhicules/jour début

août. Les maxima sont observés, comme pour la Maurienne, lors des périodes de vacances scolaires. Le trafic résiduel des poids lourds en vallée de Chamonix (transit local alimentant la vallée) est en moyenne de 750 véhicules/jour. On constate que le trafic PL ne baisse que très lentement en Maurienne après la réouverture du tunnel du Mont-Blanc, baisse de l'ordre de 20% sur les 6 derniers mois des études de terrain liées à POVA. En vallée de Chamonix, le trafic PL augmente régulièrement sur les 4 derniers mois, mais la circulation dans le tunnel du Mont-Blanc n'a pas retrouvé sa configuration d'avant mars 1999 avant la fin du suivi continu.

Le partage du trafic PL international (hors transit local) entre les deux vallées n'est encore à ce jour que d'environ 20% à Chamonix et 80% en Maurienne. Les campagnes intensives prévues "après réouverture" n'ont pas pu être repoussées suffisamment, pour des raisons administratives et d'organisation. Il en va de même pour le suivi continu qui n'a pas pu être prolongé après rétablissement du trafic PL sans restriction par le tunnel du Mont Blanc. Ainsi, la réouverture tardive de ce tunnel par rapport aux prévisions initiales sur lesquelles étaient basées le calendrier du programme POVA n'est pas sans conséquences. Ainsi, l'un des buts initiaux, qui était la comparaison d'états des lieux sans et avec trafic PL à Chamonix, et avec et sans doublement du trafic PL en Maurienne n'est pas réalisable.

II.5. Objectifs de ce travail

Les données recueillies par le LGGE lors des campagnes intensives et du suivi continu représentent une somme de données extrêmement large. En effet, afin de caractériser au mieux les propriétés de l'aérosol, les prélèvements et analyses ont été effectuées de manière à couvrir plusieurs problématiques.

La matière carbonée est le constituant majeur de l'aérosol sur nos sites. Elle représente aussi, d'une manière générale, le constituant le moins bien connu de l'aérosol, et nécessitant à l'heure actuelle le plus d'études. C'est donc tout naturellement que nous avons choisi d'orienter ce travail sur son étude.

Le programme POVA a été conçu de manière à pouvoir aborder les questions concernant la matière carbonée particulière sous plusieurs angles. Les campagnes intensives, (4 semaines sur 3 à 6 sites dans chacune des vallées, sur des pas de temps de prélèvement courts, agrémentés sur les dernières campagnes par des développements expérimentaux tels que des tests de dénudeurs, tentatives de mesures de EC et OC par impacteurs, mesures de BC optiques sur filtre et atmosphériques...) permettent de renseigner l'évolution de OC et EC sur le plan des propriétés chimiques et physiques, sur les processus à court terme, et de progresser sur les techniques de prélèvement (artéfacts de mesure, distribution en taille...).

Le suivi continu permet de renseigner l'évolution des concentrations de matière carbonée sur le long terme, grâce aux deux ans et demi de valeurs journalières de concentrations en OC et EC, WSOC et certains acides dicarboxyliques, à Chamonix et St Jean de Maurienne. Il n'existe pas, à notre connaissance, de jeu de données de ce type pour un contexte géographique de vallée encaissée et de contrastes thermiques marqués tels que ceux de notre étude.

Il est évident que la totalité de ces données (suivi continu et campagnes intensives) ne peuvent être exploitées dans le cadre d'un seul travail de thèse. De plus, les deux types de données obtenus sont assez difficilement comparables de manière directe. En effet, des méthodes de prélèvement sensiblement différentes ont été utilisées (prélèvements automatiques ou manuels, pas de temps différents...), et l'on a vu dans la partie I.2 que cela rendait les comparaisons délicates en ce qui concerne OC (artéfacts de mesure dépendant de la méthode). Le choix a donc été fait d'exploiter uniquement les données du suivi continu.

Le détail des analyses effectuées dans le cadre du suivi continu est présenté dans le chapitre III. Afin d'interpréter ces résultats, nous disposons de plusieurs jeux de données connexes, dont la masse totale de PM_{10} , faisant l'objet d'une description dans le chapitre IV.

Les objectifs de notre travail sont alors de deux types : ceux liés aux objectifs du programme POVA, et ceux liés à l'étude plus générale des propriétés de la matière carbonée.

Objectifs liés au programme POVA :

Les objectifs du programme POVA ont été décrits dans la partie II.1.1. Parmi ces objectifs, les campagnes de terrain visent principalement à :

- 1) dresser un état des lieux comparatif de la pollution liée au trafic véhiculaire en vallée de Chamonix et de la Maurienne, avant et après la réouverture du tunnel du Mont Blanc,
- 2) évaluer les parts respectives des différents types d'émissions : biogéniques et anthropiques (émissions véhiculaires, émissions industrielles, émissions domestiques, feux de végétaux) et déterminer leurs variabilités en fonction des conditions environnementales.

Le chapitre V a donc pour but de renseigner au maximum les différentes sources d'aérosol et leur évolution dans le temps, au travers de l'étude de la matière carbonée particulaire. Malgré l'impossibilité de dresser un état des lieux comparatif avant/après réouverture du tunnel, pour les raisons décrites dans le paragraphe II.4.3, nous apporterons tout de même des éléments permettant d'estimer l'impact de la source PL, à la fois sur les concentrations en PM_{10} dans le chapitre IV, et sur la matière carbonée particulaire dans le chapitre V.

Objectifs liés à une meilleure caractérisation de OC et EC:

La présentation et la description des deux séries pluriannuelles de concentrations journalières de OC et EC dans ce contexte de vallées encaissées proposées dans le chapitre V est, à notre connaissance, un résultat unique au moins en Europe. En particulier, les variabilités inter-journalière, saisonnière, et inter-annuelle pourront être évaluées sur les deux sites.

Le chapitre VI est dédié à une étude plus spécifique de certaines caractéristiques de OC pour lesquelles nous avons mis en évidence des lacunes dans la connaissance, dans la partie I.2. Ainsi, à partir de nos données, nous proposons dans un premier temps d'étudier le facteur de conversion de OC à OM par une approche nouvelle. Ensuite, nous nous intéressons à l'évolution des concentrations en acides dicarboxyliques qui forment une fraction de OC, et de la fraction soluble de OC, afin d'apporter un maximum d'éléments notamment sur leur sources. Une critique des méthodes de calcul de OC secondaire décrites dans le paragraphe I.2.5 est aussi proposée dans ce chapitre VI.

CHAPITRE III. METHODOLOGIE

CHAPITRE III. METHODOLOGIE

Ce chapitre présente la méthodologie (prélèvements et analyses) mise en œuvre par le LGGE dans le cadre du suivi continu de POVA. La position exacte des sites de mesure est spécifiée dans le paragraphe III.1, le protocole d'échantillonnage et les séries collectées sont présentées dans le paragraphe III.2 Les méthodes d'analyse sont détaillées dans le paragraphe III.3. Enfin les niveaux de blancs, limites de détection et le calcul des concentrations atmosphériques sont présentés dans le paragraphe III.4.

III.1. Sites de mesure

Les suivis continus ont lieu aux deux stations fixes du réseau de surveillance (L'Air de l'Ain et des Pays de Savoie, Air APS), à Chamonix Centre et Saint Jean de Maurienne.



figure III-1: Station de Chamonix (à gauche) et de Saint-Jean de Maurienne (à droite).

La station de Chamonix (figure III.1) est placée au cœur du centre ville (Long/Lat 6°52'16" 45°55'26") près d'une rue passante. Son altitude est de 1030 m. La station de Saint-Jean de Maurienne est quant à elle située près d'une école (Long/Lat 6°21'04" 45°16'34"), un peu plus à l'écart du centre ville que la station de Chamonix. L'altitude du site est de 550 m. Ces deux stations ont pour objectif le suivi de l'exposition moyenne de la population aux phénomènes de pollution atmosphérique dits de "fond", dans les centres urbains.

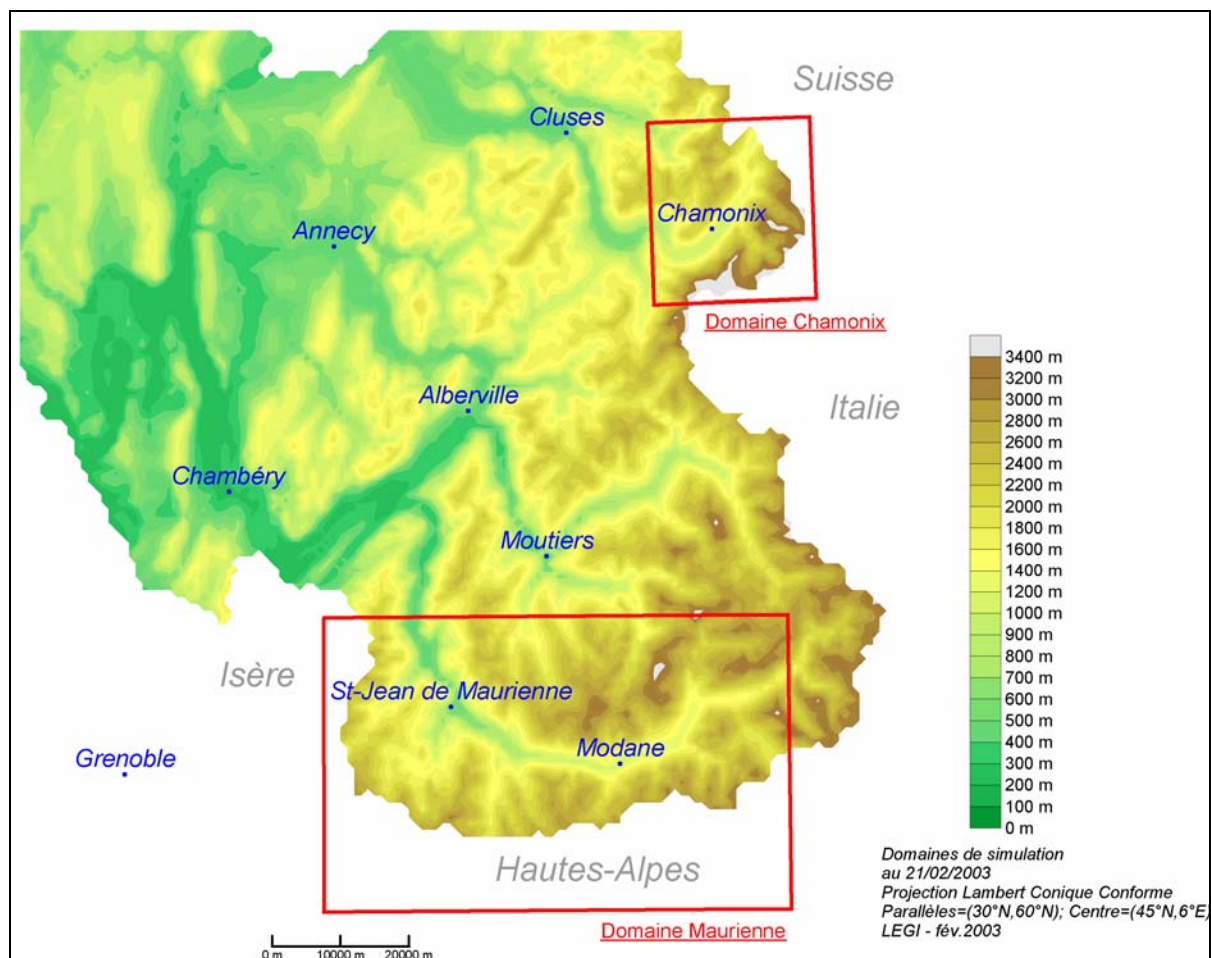


figure III-2: Localisation générale des sites de mesure dans la région Alpine

Ces deux stations ont été établies le 1^{er} Novembre 1997 et fonctionnent sans interruption depuis cette date. L'Air APS maintient à ces stations des mesures automatiques routinières des polluants réglementés (O_3 , NO , NO_2 , PM_{10} , SO_2). Notons que NO n'est pas réglementé car non toxique aux concentrations rencontrées dans l'air ambiant. Il est toutefois systématiquement mesuré car il est le précurseur de NO_2 et participe au cycle de formation de O_3 . La figure III.2 l'implantation régionale de ces différentes stations dans la région alpine.

III.2. Protocoles d'échantillonnage et séries collectées

La stratégie adoptée pour l'échantillonnage et l'analyse des aérosols lors du suivi continu à Chamonix et St Jean de Maurienne répond à des critères spécifiques. Elle se traduit sur le terrain par le suivi de certaines des composantes majeures de l'aérosol sur une période pluriannuelle, en choisissant un protocole autorisant un pas de temps d'échantillonnage de l'aérosol suffisamment fin pour observer au mieux les variations de ces concentrations, en restant toutefois réaliste en terme de faisabilité, de quantité de travail et de temps d'analyse, et évidemment compatible avec les analyses chimiques envisagées.

L'échantillonnage des aérosols lors de ces suivis a donc été effectué sur filtre quartz, à l'aide d'un préleveur automatique, et sur un pas de temps de 24h (un filtre par jour, de minuit à minuit). Les filtres quartz permettent notamment de mesurer la matière carbonée et certains éléments solubles de l'aérosol sur un même filtre.

Les protocoles de préparation des filtres, de prélèvement et de stockage des échantillons sont détaillés dans la partie III.2.1 suivante. Les séries collectées sont décrites dans le paragraphe III.2.2.

III.2.1. Echantillonnage de l'aérosol

III.2.1.1. Type de filtre et préparation

Les filtres utilisés dans le cadre des suivis continus sont des filtres Pallflex en quartz de type QMA (diamètre de 47 mm ; efficacité de collecte >99,999% pour les particules de 0,3 μm). Ils représentent le meilleur compromis possible pour nos objectifs, le système de prélèvement utilisé n'admettant pas des pertes de charge trop élevées (comme avec des filtres Téflon) et la méthode d'analyse de la matière carbonée nécessitant des filtres inorganiques. La conséquence de ce choix fait que l'analyse des espèces crustales (Al, Si, Fe, etc) n'est pas possible, avec des blancs de filtre élevés comparés aux teneurs atmosphériques. Par contre, l'analyse de la fraction ionique est possible, après traitement préalable des filtres neufs.

Ces filtres sont donc systématiquement nettoyés au laboratoire avant utilisation. Ils subissent trois bains de 24h dans de l'eau MilliQ pour abaisser les niveaux de blanc des espèces ioniques, puis (après séchage de 20 min à l'étuve à 60°C) sont passés 1h au four à 800°C pour éliminer la matière carbonée. Ces filtres sont ensuite stockés par paquets de 30 dans des flacons en verre étanches à température ambiante avant utilisation sur site.

III.2.1.2. Prélèvements et stockage des échantillons

L'échantillonnage a été effectué à l'aide de préleveurs automatiques séquentiels de type 'ACCU' (Automatic Cartridge Collection Unit, Rupprecht & Patashnick, figure III.3). Ce système permet de charger 8 filtres (soit 7 échantillons + 1 blanc) pour une séquence hebdomadaire autonome d'échantillonnages journaliers. Il est conçu pour être connecté et commandé par un TEOM (système de mesure en continu des PM_{10}). Le TEOM gère les durées de pompage de chacune des 8 lignes. Les séquences d'échantillonnage sont programmées sur le TEOM, qui enregistre directement les volumes STP pompés (c'est à dire dans les conditions Standards de Température et Pression) et les éventuelles interruptions d'échantillonnage.



figure III-3: Photos du système ACCU, avec les porte-filtres.

L'échantillonnage des aérosols s'effectue sur le flux dérivé du TEOM, ie avant les éléments chauffants permettant la mesure des PM_{10} à 50°C. Ceci présente des conséquences sur la comparaison des mesures chimiques et des mesures de PM_{10} , qui seront discutées dans le chapitre IV. Le débit de pompage du flux dérivé est légèrement inférieur à $1\text{m}^3/\text{h}$, avec des volumes totaux STP pompés de 20 m^3 en moyenne sur chaque filtre. Les porte-filtres utilisés (corps coniques en inox, bagues porte filtre en PVC à joint Viton, grilles de support en inox) permettent une répartition homogène de la matière prélevée sur toute la surface exposée du filtre, autorisant la découpe de portions de filtre pour les différentes analyses. Les tuyaux de connexion internes des systèmes (initialement en néoprène) ont été changés (tuyaux Nalgène téflonnés) pour minimiser de possibles contaminations.

Les chargements et déchargements des systèmes sont effectués de façon hebdomadaire directement sur sites par un technicien de l'AIR APS. Afin de minimiser les contaminations, des précautions importantes sont prises lors de cette étape (port de gants en vinyle, utilisation systématique de pinces et de plans de travail en plastique neufs, rapidité d'exécution, ...). Lors du déchargement, les filtres exposés et les blancs de terrain sont placés individuellement dans des boîtes de Pétri emballées individuellement dans une feuille d'aluminium, afin de prévenir des réactions chimiques et photochimiques. Ces échantillons sont scellés sous gaine et stockés au congélateur dans les heures suivantes, jusqu'à leur analyse. Notons enfin que les blancs sont des filtres ayant suivi le même traitement que les filtres exposés, mais avec un temps de pompage nul.

III.2.2. Séries collectées

Les prélèvements d'aérosol nous concernant ont eu lieu à Chamonix du 21/02/01 au 02/07/03 inclus, et du 10/02/01 au 23/06/03 à St Jean de Maurienne, soit pratiquement deux ans et demi (tableau III.1). Ces dates correspondent sur chaque site à la fin de la première campagne intensive et au début de la dernière.

	Chamonix	Saint Jean de Maurienne
Début	21/02/01	10/02/01
Fin	02/07/03	25/06/03
Nombre de jours	862	864
Nombre d'échantillons valides	763	788
% d'échantillons valides	88,5	91,2
Nombre de blancs de terrain	108	113

tableau III-11: Dates et caractéristiques de l'échantillonnage sur chacun des sites.

Les prélèvements d'aérosol de 24h ont été stoppés durant les campagnes intensives intermédiaires. De plus, les échantillons pour lesquels le pompage n'a pas duré 24h n'ont pas été validés. Le nombre d'échantillons validés représente ainsi environ 90% à chaque site. Enfin, une centaine de blanc de terrain ont été recueillis à chaque site.

III.3. Analyses

Plusieurs analyses ont été effectuées à partir de chaque échantillon recueilli. L'analyse de EC et OC, d'abord, en prélevant un poinçon de 1,5 cm² sur chaque filtre. Ensuite, un autre poinçon de 1,8 cm de diamètre a été prélevé en vue de l'analyse de WSOC. Sur la partie restante du filtre, enfin, la surface extérieure et non exposée du filtre (mais en contact avec le porte-filtre) est retirée à l'aide d'un poinçon de 3,8 cm de diamètre, et l'échantillon restant a été utilisé pour l'analyse par chromatographie ionique (IC).

III.3.1. Analyse de la matière carbonée (EC et OC)

Les analyses de la matière carbonée particulaire ont été effectuées systématiquement avant celles des espèces ioniques et de WSOC afin de limiter les contaminations potentielles pour la matière organique. Ces analyses ont été effectuées sur un appareillage Sunset Lab selon une méthode thermo-optique par transmission décrite par Birch and Cary (1996) (voir paragraphe I.2.2). La première partie du suivi continu (du 10/02/01 au 03/02/02 pour la série de St Jean de Maurienne, et du 21/02/01 au 07/02/02 pour la série de Chamonix) a été analysée à l'INW de Gant (Belgique). Un analyseur a ensuite été disponible au LGGE à partir de Septembre 2002 pour effectuer le reste des analyses.

Le détail du fonctionnement de l'analyseur est présenté en annexe A, ainsi que les caractéristiques techniques, et une inter-comparaison entre les résultats obtenus à Gant et Grenoble.

III.3.2. Analyse des espèces ioniques

L'analyse de la fraction ionique particulière se fait par chromatographie ionique en phase aqueuse, avec des chromatographes Dionex DX100 (analyse des cations) et DX500 (analyse des anions). Les analyses ont été effectuées à Grenoble, au LGGE. La technique utilisée dans le cadre de ce travail a été décrite par Jaffrezo et al. (1998) et Ricard et al. (2002), et est rappelée en annexe A.

Compte tenu des spécificités de l'atmosphère des vallées et des conditions de prélèvement (les filtres quartz possédant, même lavés, des concentrations élevées en sodium dans les blancs), les espèces suivantes ont finalement été quantifiées dans les extraits de filtres: ions chlorure, nitrite, nitrate, glutarate, succinate, malate, malonate, tartarate, sulfate, oxalate, ammonium, potassium, magnésium et calcium.

III.3.3. Analyse du carbone organique soluble

Il existe plusieurs méthodes d'analyse de OC soluble. Une brève description des méthodes existantes est proposée en annexe A. La fraction de carbone soluble a été analysée dans nos échantillons avec un analyseur commercial de Carbone Organique Total, Modèle 700 TOC (OI Analytical). La méthode utilisée est une variante de la méthode chimique de Menzel et Vaccaro (1964). Elle est basée sur le principe de l'oxydation chimique à chaud de l'échantillon et détection du CO₂ par infra-rouge. Les analyses ont été effectuées à Grenoble, au LGGE. La mise en route, les tests de répétitivité, l'étalonnage de l'appareil ont fait l'objet d'un rapport de DUT chimie analytique (Delaval, 2004), et sont détaillés dans l'annexe A.

Notons que la quantité de matière nécessaire à l'analyse de WSOC nous a obligé à rassembler quelquefois plusieurs échantillons successifs (2 ou 3), de manière plus fréquente pour les échantillons de St Jean de Maurienne.

III.4. Nombre d'échantillons analysés et limites de détection

III.4.1. Nombre d'échantillons analysés

Si l'ensemble des échantillons a été analysé pour EC et OC, les séries ne sont pas complètes à Chamonix en ce qui concerne les analyses des composantes ioniques et organiques solubles. Le tableau suivant donne le nombre d'échantillons analysés pour chaque site et selon chaque méthode. Une partie des échantillons ayant été rassemblés pour l'analyse de WSOC, le nombre donné entre parenthèses correspond au nombre total de filtres analysés.

	Chx	StJ
EC - OC	763	788
IC	508	775
WSOC	104 (142)*	277 (637)*

tableau III-12: Nombre d'échantillons analysés pour chaque site. * : voir texte.

Les analyses par chromatographie ionique couvrent la totalité du suivi continu à St Jean de Maurienne, alors qu'à Chamonix, une partie (environ 9 mois) des analyses n'a pas encore été effectuée.

La quasi totalité des échantillons a été analysée en carbone soluble pour le site de St Jean de Maurienne, soit 637 échantillons journaliers, regroupés en 277 échantillons analysés. A Chamonix, seuls 142 échantillons journaliers ont été regroupés en 104 échantillons analysés. De plus, les périodes représentées par ces analyses à Chamonix couvrent environ 1 mois de l'été 2001 et 4 mois des hivers 2002 et 2003. Elles ne sont donc pas représentatives de l'ensemble de la période du suivi, mais couvrent des périodes clés. Notons enfin, donc, que chaque valeur de WSOC présentée dans la suite de ce paragraphe représente 1 ou la somme de 2 ou 3 jours successifs d'échantillonnage. Les regroupements ont été déterminés sur la base des concentrations en OC des échantillons considérés.

III.4.2. Limites de détection et blancs

La limite de détection (dl) d'une méthode de mesure pour une espèce donnée est définie comme la somme de la moyenne et de deux fois l'écart type à la moyenne des concentrations mesurées sur l'ensemble des blancs, pour une série donnée. Les valeurs inférieures à la dl sont éliminées, et la valeur moyenne des blancs soustraite à chacune des valeurs restantes, pour obtenir la série de données exploitables. Les concentrations atmosphériques minimales mesurables peuvent être directement calculées, en considérant le volume moyen pompé pour une série de filtres (soit 20 m³). Le tableau III.3 donne les valeurs moyennes des blancs, les limites de détection et le pourcentage d'échantillons dont la concentration est inférieure à la dl pour les différentes espèces mesurées lors du suivi continu à Chamonix et St Jean de Maurienne.

Composante chimique	Valeur moyenne des blancs	Limite de détection	% d'échantillons <dl	
			Chamonix	St Jean de Maurienne
OC	0,51	0,75	0	0
EC	0,01	0,03	0	0
WSOC	0,27	0,69	0	0
Cl ⁻	8,3	15,4	16	9
NO ₂ ⁻	1,3	4,0	69	25
NO ₃ ⁻	36	120	1	1
SO ₄ ²⁻	103	203	0	0
Ox	< 1	6,7	0	0
Glu	< 1	< 1	8	13
Succ	< 1	< 1	0	0
Mali	< 1	< 1	14	6
Malo	< 1	< 1	22	14
Tart	< 1	< 1	6	10
NH ₄ ⁺	2,2	5,3	1	1
K ⁺	4,6	8,0	2	0
Mg ²⁺	3,9	11,6	67	3
Ca ²⁺	35	64	51	14

tableau III-13: Valeurs moyennes des blancs, limites de détection et pourcentage d'échantillons inférieurs à la dl pour les composants de l'aérosol mesurés lors du suivi continu. Toutes les concentrations sont en ng/m³, sauf OC, EC et WSOC en µg/m³. La dl a été calculée en cumulant les blancs des deux séries d'échantillons (N = env. 200 échantillons blancs, sauf pour WSOC, N = 25).

III.5. Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les sites de mesure, les protocoles d'échantillonnage, les techniques d'analyse, et les caractéristiques des séries collectées.

Concernant les sites de mesure, on notera que le site de Chamonix est situé plus en centre ville et à proximité d'une artère de circulation que le site de St Jean de Maurienne. L'échantillonnage automatique a été très satisfaisant, avec environ 90% des échantillons collectés utilisables et des niveaux de blancs très corrects. Enfin, notons que la diversité des analyses effectuées, même si elles ne sont pas totalement achevées, est extrêmement satisfaisante au regard des objectifs de ce travail, en ce sens qu'elle permet une caractérisation de l'aérosol, et en particulier de sa fraction carbonée, rare dans la littérature.

Les méthodes de mesure des autres paramètres utilisés par la suite (données Météo France, AIR APS, DDE...) n'ont pas fait l'objet de description. Ce sont des mesures routinières et faisant l'objet de contrôle de qualité selon les normes en vigueur pour chacun de ces organismes. Le chapitre suivant est consacré à la description de ces jeux de données.

CHAPITRE IV.
BASE DE DONNEES ET EVOLUION DES
CONCENTRATIONS EN PM₁₀

CHAPITRE IV. BASE DE DONNEES ET EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN PM₁₀

Afin d'aider à l'interprétation de nos mesures de EC et OC (chapitres V et VI suivants), nous disposons, d'un certain nombre de données connexes, décrites dans ce chapitre. Ces données sont des valeurs journalières de paramètres météorologiques, de concentrations de polluants mesurés par l'AIR APS, et de comptages de trafic routier. Elles sont présentées dans le paragraphe IV.1. Parmi les polluants, les PM₁₀ sont traités séparément. En effet, l'étude des concentrations en matière carbonée est en fait l'étude d'une fraction de ces PM₁₀. Nous allons donc décrire dans le paragraphe IV.2 les concentrations en PM₁₀, et en proposer une interprétation en fonction des paramètres décrits dans le paragraphe IV.1, l'impact du trafic étant traité spécifiquement dans la partie IV.3.

Cela nous permettra de mettre à jour certains mécanismes généraux à l'origine des concentrations en PM₁₀ sur nos sites, et de poser certaines des questions auxquelles nous essayerons de répondre dans les chapitres V et VI grâce à l'étude des concentrations en OC et EC des PM₁₀.

IV.1. Description de la base de données (hors PM₁₀)

Afin de comprendre au mieux l'évolution de la concentration en EC et OC des aérosols durant le suivi continu, la base de données dont nous disposons comprend :

- des données météorologiques : température, force moyenne du vent et précipitations,
- les polluants gazeux mesurés par l'AIR APS : NO, NO₂ et O₃,
- des comptages routiers.

Cette partie a pour but de décrire ces données, et leurs variations durant le suivi continu de POVA, en vue de les utiliser comme traceurs ou indicateurs de processus et sources pouvant nous aider à comprendre l'évolution des concentrations en PM₁₀ dans un premier temps, puis de la fraction carbonée des PM₁₀ dans les chapitres suivants. Les données météorologiques et de polluants gazeux sont décrites dans les paragraphes IV.1.1 et IV.1.2 suivants. Les données de trafic ont en partie été présentées dans le chapitre I. Nous mettrons en évidence dans le paragraphe IV.1.3 certaines autres caractéristiques de ce trafic.

IV.1.1. Données météorologiques

Les données météorologiques sont essentielles pour analyser et mieux comprendre les variations de concentrations et de composition des PM₁₀ discutées par la suite. Les données météorologiques dont nous disposons sont, pour chaque site de mesure, choisies parmi les

données disponibles relevées aux stations Météo France de Chamonix et St Jean de Maurienne. Afin d'interpréter nos jeux de données, nous nous sommes intéressés aux valeurs moyennes journalières de température, de force moyenne du vent, et aux précipitations journalières. En effet, et particulièrement dans le cadre d'étroites vallées alpines, la température et le vent nous informent en premier lieu sur les conditions de dispersion ou de transport des aérosols. De plus, il est clair que les émissions par le chauffage individuel et la condensation d'espèces semi volatiles sont plus importantes avec la baisse des températures. Les réactions chimiques (et processus photochimiques) sont par contre favorisées par les fortes chaleurs. Les précipitations, enfin, favorisent le lessivage de l'atmosphère et sont aussi un indicateur de l'occurrence de systèmes dépressionnaires favorisant la dispersion des polluants. Seule la force moyenne du vent est utilisée dans cette étude, car le forçage de la direction du vent par la morphologie des vallées est tel que la direction du vent n'a que peu de signification, en particulier moyennée sur 24h. De plus, c'est la force moyenne du vent qui est un indicateur des conditions de dispersion des aérosols dans les vallées. Ces données, qui permettent d'avoir une vision relativement complète des conditions météorologiques sur nos sites, sont discutées ci-dessous.

IV.1.1.1. Température à Chamonix et St Jean de Maurienne

Les températures moyennes sur l'ensemble de la période du suivi continu (SC) à Chamonix et St Jean de Maurienne sont de 7 et 11°C respectivement, avec un écart type identique de 7°C environ. La figure IV.1 présente les températures moyennes mensuelles à Chamonix et St Jean de Maurienne, et la corrélation entre les températures moyennes journalières entre les deux sites. On observe un cycle annuel très bien marqué et une très bonne corrélation entre les deux sites indiquant une dépendance régionale extrêmement forte pour ce paramètre.

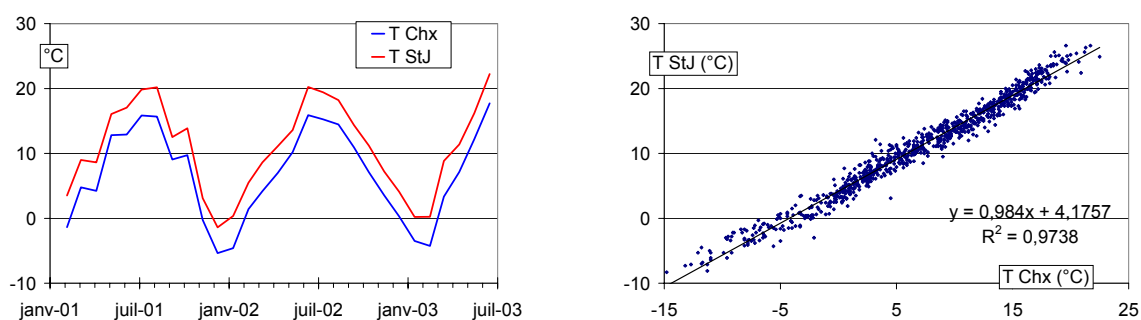


figure IV-1: Evolution des températures moyennes mensuelles (à gauche) et corrélation entre les températures journalières (à droite) à Chamonix (Chx) et St Jean de Maurienne (StJ).

Les températures relevées à Chamonix sont systématiquement plus basses que celles mesurées à St Jean de Maurienne de 4,2°C en moyenne. Cette situation est la conséquence des altitudes respectives de ces deux villes : 1000 m pour Chamonix et 600 m pour Saint-Jean-de-

Maurienne, avec probablement pour Chamonix les influences supplémentaires de vents de pente froids redescendant des glaciers, et d'un ensoleillement plus faible en fond de vallée en raison de son encaissement. Enfin, on ne note pas de variabilité inter-annuelle évidente sur la période considérée, et en particulier pas de différence fondamentale entre les températures moyennes mensuelles au cours des hivers 2002 et 2003.

IV.1.1.2. Force moyenne du vent à Chamonix et St Jean de Maurienne

La force moyenne du vent est de $0,9 (\pm 0,6)$ et $1,2 (\pm 0,5)$ m/s à Chamonix et St Jean de Maurienne, respectivement. La figure IV.2 présente l'évolution des moyennes mensuelles de force du vent et la corrélation entre les forces de vent journalières à Chamonix et St Jean de Maurienne. On note un cycle annuel assez marqué avec des vents plus forts au printemps et plus faibles en automne-hiver. Les moyennes mensuelles sont systématiquement plus fortes à St Jean de Maurienne, de 0,3 m/s en moyenne, mais la corrélation entre les valeurs journalières est faible. L'évolution de la force moyenne du vent n'a donc pas un caractère régional, mais connaît une très forte spécificité locale. La force du vent généralement plus forte à St Jean de Maurienne est probablement liée à la morphologie de la vallée, puisqu'elle est beaucoup plus longue et ouverte que la vallée de Chamonix. On observe enfin une certaine variabilité inter-annuelle, avec un vent moyen sensiblement différent, et plus fort, sur la période automne-hiver 2001-2002 que sur la même période en 2002-2003.

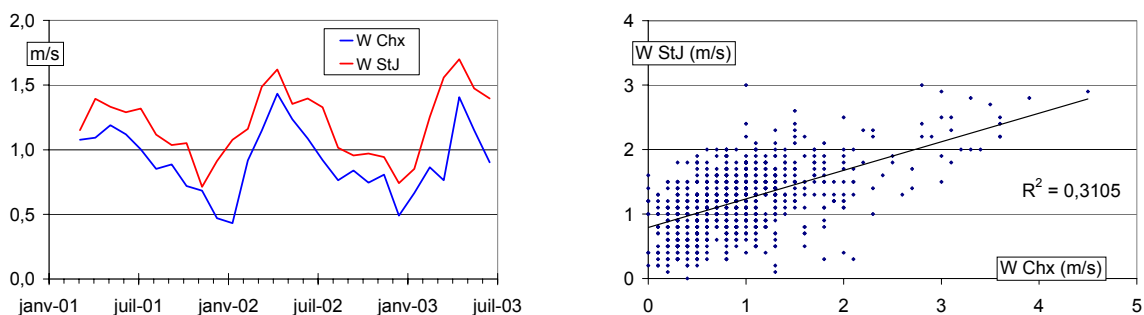


figure IV-2: Evolution de la moyennes mensuelle de forces du vent (à gauche) et corrélation entre les forces de vent journalières (à droite) à Chamonix (Chx) et St Jean de Maurienne (StJ).

IV.1.1.3. Précipitations à Chamonix et St Jean de Maurienne

Les précipitations (figure IV.3) ne suivent pas de cycle saisonnier marqué. On observe une certaine co-variation entre les cumuls mensuels des deux sites, mais la corrélation entre les valeurs journalières est en fait très faible. De plus, les précipitations sont deux fois plus importantes à Chamonix qu'à St Jean de Maurienne (3,43 m contre 1,70 m cumulés sur la période du suivi continu). Il existe donc un signal régional guidant les précipitations, avec cependant des très fortes spécificités locales.

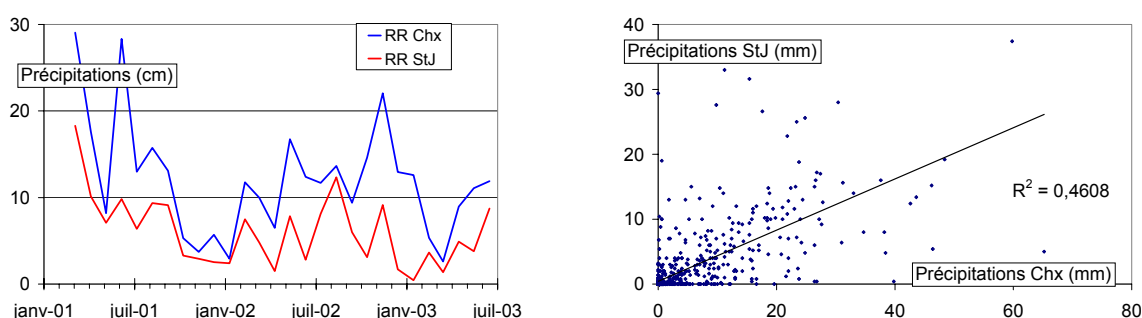


figure IV-3: Evolution du cumul mensuel des précipitations (à gauche) et corrélation entre les précipitations journalières (à droite) à Chamonix (Chx) et St Jean de Maurienne (StJ).

IV.1.1.4. Relation entre les données météorologiques

S'il n'existe pas de relation simple entre les différentes données météorologiques que nous utiliserons pour chaque site, on peut tout de même noter deux caractéristiques. Tout d'abord, les températures les plus basses peuvent être accompagnées d'épisodes d'inversion thermiques, et donc, de vents très faibles. De même, en été, les températures élevées sont assez systématiquement accompagnées de brises thermiques, et donc de vent non nuls. La figure IV.4 montre que, globalement, on observe une tendance dans ce sens, c'est-à-dire que les températures ont tendance à augmenter avec la force du vent. Cependant, la dispersion des valeurs est grande, et l'on n'observe donc pas de relation étroite entre force du vent et température. Il conviendra donc d'être prudent quant à l'interprétation des données concernant les aérosols, et tous les effets liés à la température ne sont évidemment pas systématiquement liés à la dispersion et au transport.

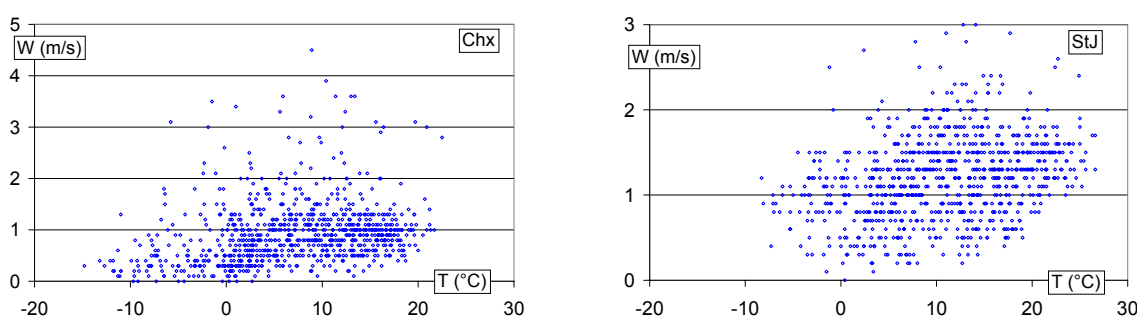


figure IV-4: Force moyenne journalière du vent en fonction de la température moyenne journalière à Chamonix (à gauche) et St Jean de Maurienne (à droite).

IV.1.2. Polluants mesurés par l'AIR-APS, hors PM₁₀

Les données journalières de polluants présentées dans cette partie sont des moyennes journalières de plusieurs mesures effectuées dans la journée. La mesure des polluants n'est pas

continue mais quart-horaire, à raison d'un cycle de mesure de quelques minutes (dépendant de l'appareillage considéré) à la fin de chaque 15 min. Bien que l'on sache que les concentrations en PM_{10} , O_3 , NO ou NO_2 ne sont pas constantes sur ces 15 minutes, on admettra que la moyenne de l'ensemble des mesures obtenues sur une journée est représentative de la véritable moyenne journalière des concentrations en PM_{10} , O_3 , NO et NO_2 .

IV.1.2.1. L'ozone

L'objet de notre étude n'est pas de discuter des niveaux d'ozone, mais il est parfois utilisé comme un indicateur des épisodes de photochimie. L'ozone est principalement produit lors de la photolyse de NO_2 . Le cycle de production/destruction d'ozone, est donc contrôlé par l'insolation et la température, mais aussi par les concentrations en NO_x et COV. Le régime dans les vallées, NO_x ou COV limité, est discuté brièvement dans la partie IV.1.3. La figure IV.5 nous montre que les concentrations d'ozone sont maximales au printemps et classiquement minimales en hiver. Le maximum annuel d'ozone n'est donc pas centré sur le maximum d'insolation (mi-juin), mais légèrement décalé vers le printemps. L'explication de ce fait n'est pas triviale. Tout d'abord, le signal est très semblable et montre une bonne corrélation sur les deux sites (voir figure IV.5). Ceci exclut un phénomène local lié aux sources de NO , dans la mesure où la position des deux sites de prélèvement est sensiblement différente, avec une bien plus grande proximité d'une artère de circulation à Chamonix qu'à St Jean de Maurienne. Ceci est confirmé dans le paragraphe suivant, où l'on observe une faible corrélation de NO entre les deux sites par rapport à la corrélation observée entre les deux sites pour l'ozone.

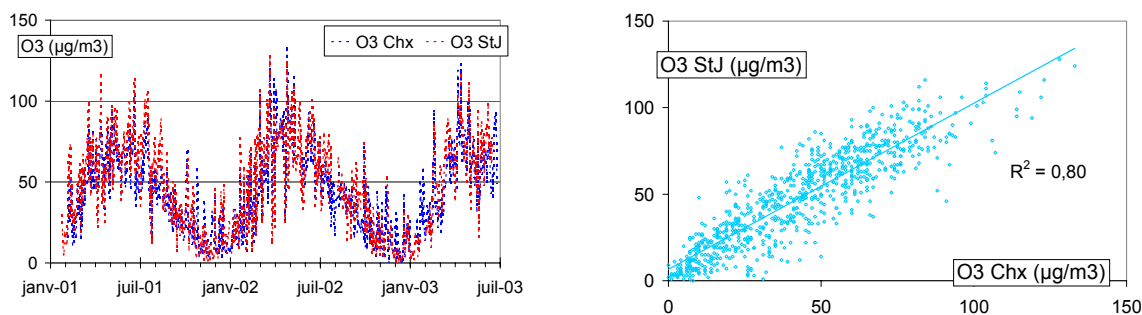


figure IV-5: Evolution des concentrations moyennes journalières d'ozone à Chamonix et St Jean de Maurienne (à gauche), et corrélation entre les valeurs journalière des deux sites (à droite).

Par contre, l'évolution des concentrations en ozone sur l'année montre un schéma très semblable à celui du vent (voir paragraphe IV.1.1.2). On assiste donc probablement à un effet de transport et dispersion des polluants par le vent. Il semble donc que l'ozone ne soit pas, sur nos sites, un très bon indicateur des épisodes de photochimie locale car aussi très influencé par le transport. Ceci est confirmé par les résultats des études de modélisation obtenus lors du travail de thèse de Brulfert (2004).

IV.1.2.2. Les oxydes d'azotes

Les oxydes d'azote NO et NO₂ peuvent aussi nous aider à comprendre les mesures chimiques du suivi continu. En effet, NO est un gaz très réactif à courte durée de vie (de l'ordre de l'heure) très majoritairement émis par les combustions, notamment en milieu urbain (Seinfeld et Pandis, 1998). Il peut donc être utilisé comme un traceur des émissions par les combustions locales de grande proximité. Il ne permet toutefois pas de faire la différence entre les différents combustibles (essence, diesel, bois...). En milieu urbain, le NO₂ est très essentiellement produit lors de l'oxydation atmosphérique de NO, et son temps de vie est plus important : de l'ordre d'une dizaine d'heure en moyenne, mais extrêmement dépendant des conditions d'oxydation et de photolyse (Seinfeld et Pandis, 1998).

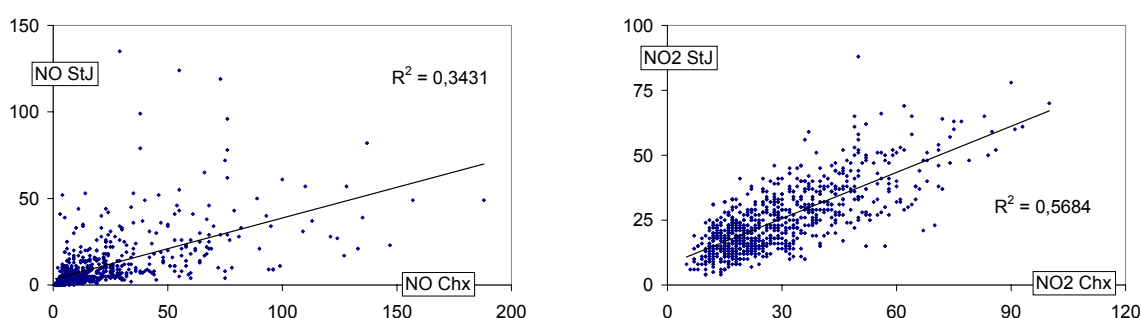


figure IV-6: Corrélation des mesures de NO et NO₂ moyennées sur 24h entre Chamonix et St Jean de Maurienne.

Les temps de vie courts de ces deux espèces impliquent un cycle journalier important et bien connu de leurs concentrations sur des sites urbains, et l'on peut se demander quelle information on peut extraire de la moyenne sur 24h des concentrations en NO et NO₂. La figure IV.6 montre les corrélations entre les deux sites des concentrations moyennes journalières en NO et NO₂. On observe une faible corrélation des données de NO entre les deux sites ($R^2 = 0,34$), alors qu'elle est bien meilleure pour NO₂ ($R^2 = 0,57$). Il apparaît donc clairement une différence entre les deux espèces : les concentrations en NO sont soumises à des contraintes locales plus fortes que les concentrations en NO₂. Ces contraintes locales différentes pour chaque site sont de deux types : l'intensité des émissions d'une part, et la dispersion et la destruction d'autre part. Le paragraphe IV.1.1.2 nous montre en effet que le vent moyen est assez généralement plus fort à St Jean de Maurienne qu'à Chamonix. Les émissions très locales de NO sont elles aussi très probablement différentes, la station de St Jean étant placée dans une zone de trafic de proximité immédiate moins dense que celle de Chamonix.

Les concentrations en NO₂ montrent une bien meilleure corrélation que NO entre les deux sites, bien que la source de NO₂ soit l'oxydation de NO dont l'hétérogénéité des concentrations journalières entre les deux sites est décrite ci-dessus. Le transport (force du vent) étant relativement différent sur les deux sites, on peut penser que ce sont essentiellement les conditions d'oxydation de NO et les puits de NO₂ (oxydation en HNO₃) qui ont un

caractère commun entre les deux sites. Les conditions d'oxydation de NO sont liées au concentrations en radicaux OH[•], produits dans l'atmosphère par photolyse. La très bonne corrélation entre les températures moyennes (voir paragraphe IV.1.1.1) et les concentrations en ozone (voir paragraphe IV.1.2.1) des deux sites sont en accord avec cette hypothèse.

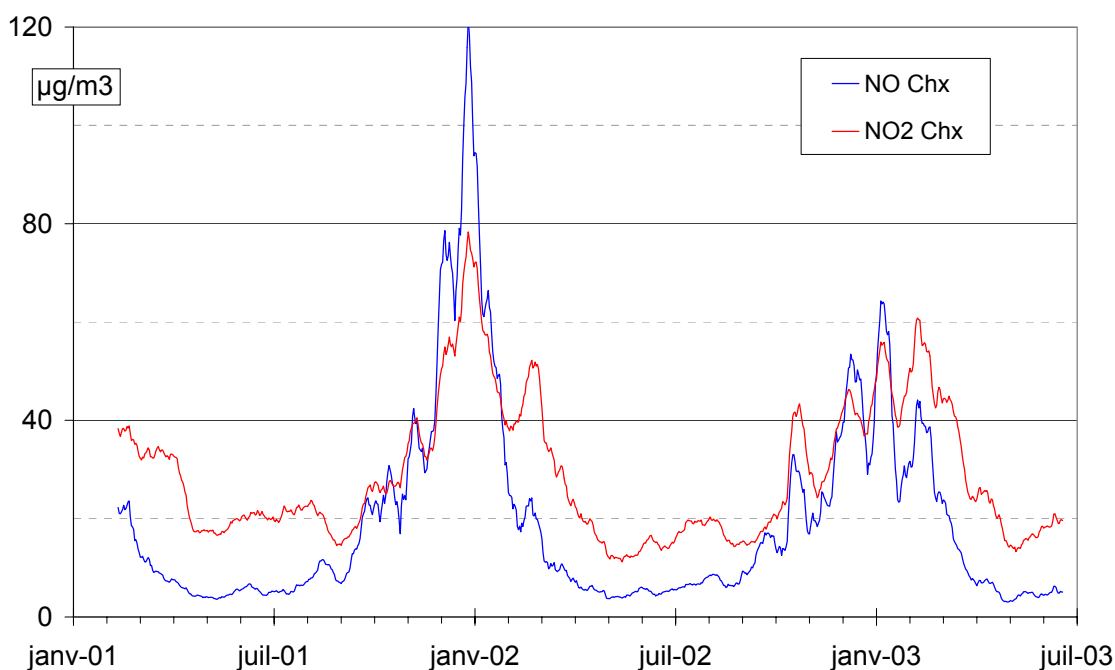


figure IV-7: Evolution des moyennes glissantes sur 14 jours de NO et NO₂ à Chamonix.

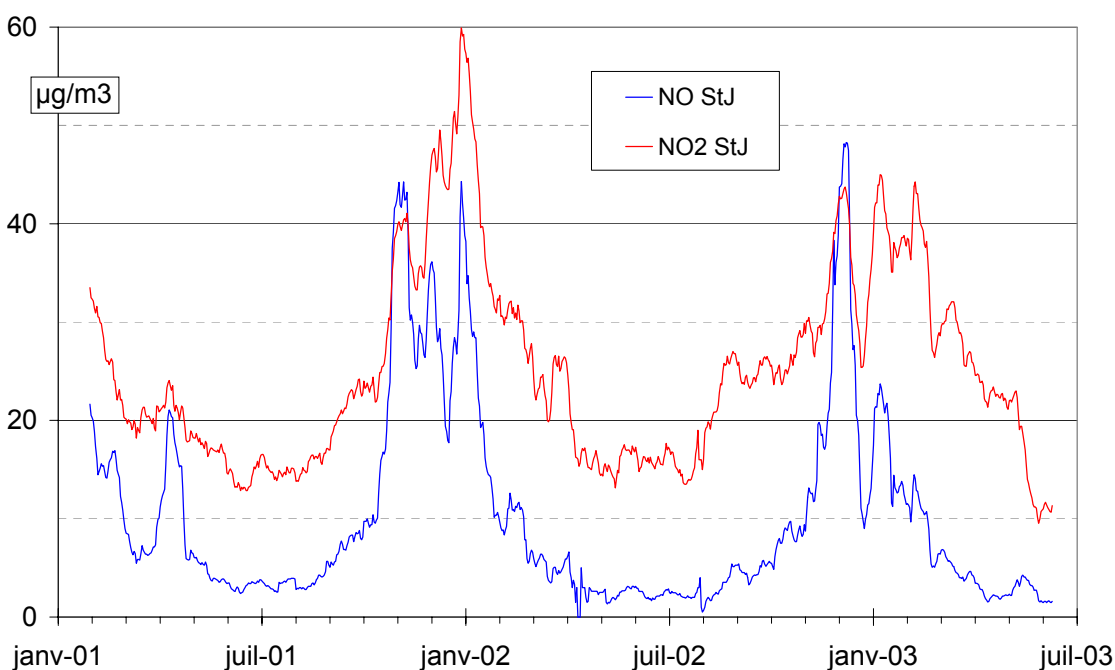


figure IV-8: Evolution des moyennes glissantes sur 14 jours de NO et NO₂ à St Jean de Maurienne.

Nous utiliserons donc NO et NO₂ comme des indicateurs. NO est utilisé comme indicateur des émissions très locales par les combustions, et est très lié aux conditions de dispersion. NO₂ est aussi lié aux sources de combustion, mais est plus lié à des phénomènes de vieillissement et d'homogénéisation des concentrations. Toutefois, le temps de vie relativement court de NO₂ par rapport aux aérosols, et sa capacité à diffuser (et donc à s'homogénéiser) plus rapidement que les aérosols en font un traceur d'un vieillissement relativement faible tout de même.

Les figures IV.7 et IV.8 montrent les évolutions des moyennes glissantes sur 14 jours des concentrations en NO et NO₂ à Chamonix et St Jean de Maurienne. On note un cycle saisonnier très marqué pour les concentrations de NO et NO₂, maximales de novembre à février sur les deux sites. Ce cycle est à rapprocher d'une part à des émissions plus fortes en hiver (notamment avec des sources additionnelles par le chauffage), d'autre part à l'augmentation de la fréquence des couches d'inversion avec la baisse des températures (ne favorisant pas la dispersion des polluants), et enfin à une photochimie plus faible en hiver en ce qui concerne NO. Les concentrations les plus élevées sont relevées à Chamonix en hiver 2002, en accord avec les températures les plus basses. On observe aussi une variabilité inter-annuelle importante, aux deux sites, avec des concentrations en NO plus faibles en hiver 2003 qu'en hiver 2002. Il semble donc que les conditions d'accumulation des polluants aient été assez différentes entre les deux hivers, et probablement plus importantes durant l'hiver 2002. Toutefois, cela ne nous permet pas d'établir dans quelles proportions il s'agit plutôt d'une différence dans l'intensité des sources ou dans les conditions dynamiques atmosphériques dans les vallées.

IV.1.3. Trafic : caractéristiques

Le trafic dans la vallée de Chamonix et de la Maurienne a été brièvement décrit dans le chapitre II, paragraphe 4. Outre l'évolution du nombre de véhicules légers (VL) et de poids lourds (PL) qui pourront être confrontés directement aux mesures chimiques discutées pas la suite, une caractéristique intéressante de la circulation est le cycle hebdomadaire du nombre de PL par rapport à celui de VL. Le but de ce paragraphe est de mettre en évidence ces cycles hebdomadaires et leurs différences afin de les utiliser pour discuter de l'influence de ce type d'émission sur les concentrations des différentes espèces mesurées.

L'influence des émissions (par les sources VL et PL) sur les diverses concentrations est toutefois, pondérée par les conditions d'accumulation, de formation d'espèces secondaires, etc... Ces conditions évoluent tout au long de l'année, et, en première approximation, selon les saisons. Afin de réduire l'influence de ces paramètres, nous distinguerons les moyennes selon le jour de la semaine pour chaque saison. Enfin, pour être comparées plus facilement,

ces valeurs sont normalisées pour chaque saison, par rapport à la moyenne hebdomadaire pour la saison considérée (la moyenne des 7 valeurs journalières pour une saison donnée est 1). Ce traitement sera appliqué à toutes les données que nous voudrions comparer à celles-ci.

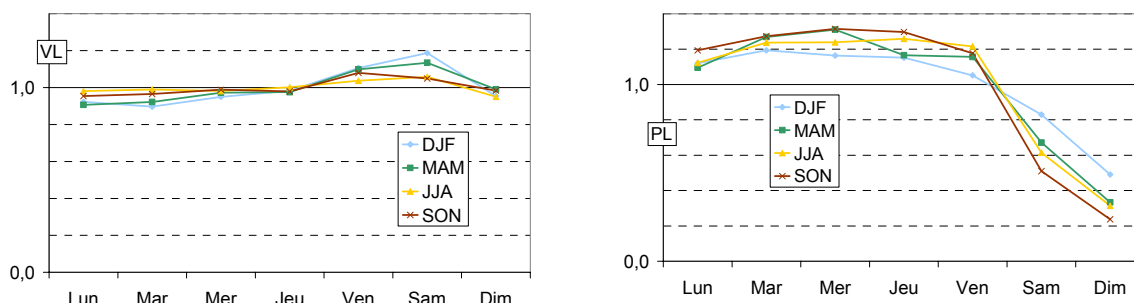


figure IV-9: Nombre de véhicules (VL et PL) normalisé à Chamonix en fonction des jours de la semaine pour chaque saison.

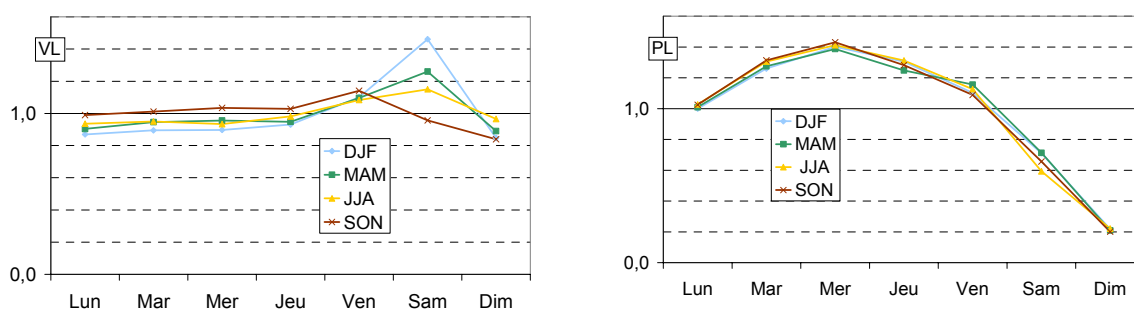


figure IV-10: Nombre normalisé de véhicules (VL et PL) à St Michel de Maurienne (RN6 + A43) en fonction des jours de la semaine pour chaque saison.

Les figures IV.9 et IV10 présentent respectivement les évolutions à Chamonix et St Jean de Maurienne du trafic hebdomadaires VL et PL traités selon la méthode décrite ci-dessus (les points géographiques de comptage sont décrits dans le paragraphe I.4). On notera qu'une fois normalisé, ce signal hebdomadaire est très stable suivant les saisons, et dépend peu de l'intensité de l'activité touristique, par exemple. Le trafic VL est quasiment constant tout au long de la semaine à Chamonix, avec un léger maximum les vendredis et samedis. Ce trafic montre à St Jean de Maurienne un maximum bien marqué le samedi (avec entre +15% en été et +45% en hiver de ce trafic) sauf en automne. Ces minima et maxima sont toutefois très peu prononcés par rapport à ceux visibles pour le trafic PL, dans les deux vallées. On observe à St Jean de Maurienne, quelque soit la saison, un maximum très net le mardi (+40% par rapport à la moyenne sur la semaine), et un minimum le dimanche (-80%). A Chamonix, le cycle est légèrement moins marqué, et est plus sensible à la saison. Toutefois, les valeurs sont maximales du mardi au jeudi (+20%), et minimales les dimanches (-50 à -80% environ).

Il faudra toutefois garder à l'esprit que le trafic poids lourd n'est pas forcément le seul paramètre agissant sur les diverses émissions de polluants et montrant un cycle saisonnier, puisse qu'une part de l'activité humaine connaît probablement un tel cycle. Si ce n'est sûrement pas le cas de l'activité industrielle et touristique, nous n'avons par contre pas de moyen d'estimer les habitudes des populations locales. En ce qui concerne une source potentiellement importante de matière carbonée, nous ne disposons, par exemple, pas de renseignement sur le nombre de foyers utilisant le chauffage domestique ou ornemental au bois, et donc encore moins leurs habitudes. Il faudra donc être prudent quant à l'interprétation d'un signal montrant un cycle hebdomadaire comparable à celui des PL : il faut faire l'hypothèse que cette source est la seule à connaître un cycle hebdomadaire pour déduire un impact de la source PL (une signature anthropique est par contre acquise).

IV.2. PM₁₀ : Concentrations et évolutions durant le suivi continu

IV.2.1. Introduction

Parmi les polluants mesurés en routine aux stations de Chamonix et St Jean de Maurienne, les PM₁₀ sont une donnée d'une importance primordiale pour nous puisqu'elles représentent la masse d'aérosol présent dans l'atmosphère.

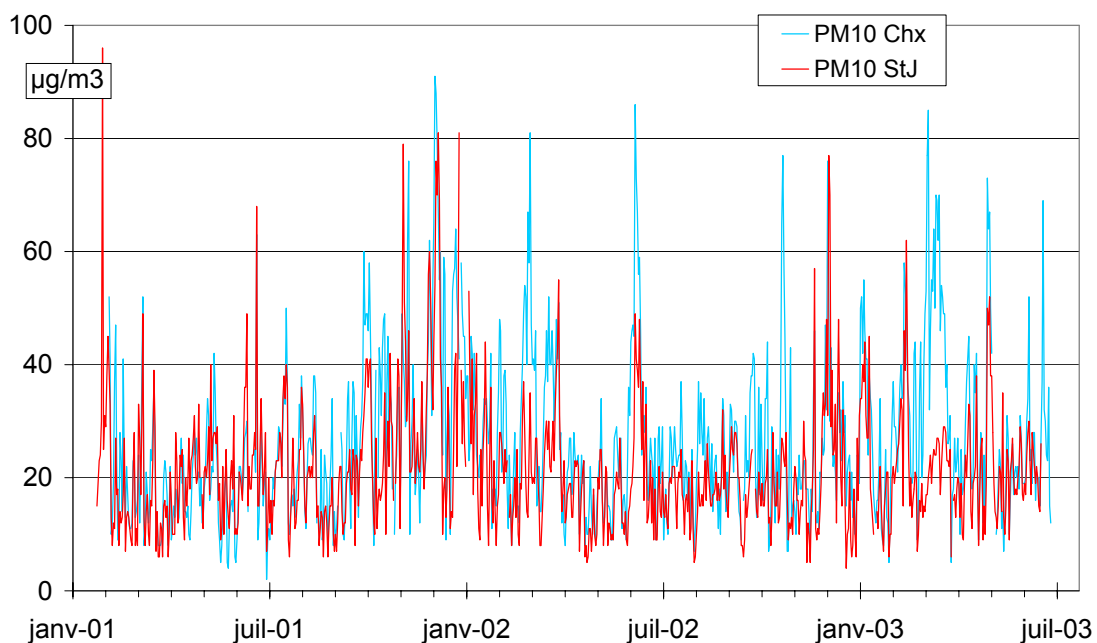


figure IV-11: Evolution des concentrations moyennes journalières de PM10 à Chx et StJ.

La figure IV.11 ci-dessous montre en guise d'introduction la totalité les deux séries de moyennes journalières de PM₁₀ à Chamonix et St Jean de Maurienne. On constate dans un premier temps que ces variations sont extrêmement rapides par rapport à la période

d'observation. De plus, et bien qu'il ne se dégage pas de tendance saisonnière marquée, la densité de pics de PM_{10} semble plus forte sur une période s'étalant d'octobre à mars environ. Il apparaît que l'on passe très rapidement (quelques jours) de conditions favorables à l'accumulation d'aérosol à des conditions défavorables.

Le but de cette partie est de préciser au mieux quels sont les paramètres liés à l'évolution des PM_{10} , et quelles sont les inconnues, afin de tenter de répondre dans la suite de ce travail à certaines des questions restées en suspend. Avant de discuter des résultats, il convient de rappeler que les PM_{10} ont été mesurées avec un TEOM. Ce type de mesure entraîne certains artéfacts, et il convient en premier lieu de discuter la validité du jeu de données (paragraphe IV.2.2). Le paragraphe suivant (IV.2.3) donne un bref aperçu des caractéristiques de l'évolution régionale des concentrations en PM_{10} , nous permettant de mettre en évidence des caractéristiques régionales, mais aussi des spécificités locales. Les niveaux moyens et variations saisonnières de PM_{10} sur nos sites sont ensuite présentés, et comparés à la littérature (paragraphe IV.2.4). Enfin, une discussion sur l'évolution des PM_{10} en fonction des paramètres météorologiques, de NO et du NO_2 est proposée dans les paragraphes IV.2.5 et IV.2.6. L'impact du trafic PL sur les PM_{10} est présenté dans la paragraphe IV.2.7, ainsi qu'une succincte présentation de l'impact du trafic sur les divers indicateurs de source utilisés ici.

Finalement, une synthèse des principaux résultats, et les questions en suspend auxquelles on essayera de répondre à partir de l'étude des concentrations en EC et OC des PM_{10} , est proposée pour clore ce chapitre.

IV.2.2. Validité des mesures de PM_{10}

Dans notre étude, les mesures de PM_{10} sont réalisées avec un TEOM (Tapered Element Oscillating MicroBalance). Le principe de la mesure de la masse de PM_{10} par TEOM est basé sur la détection de l'accumulation de la masse de PM_{10} sur un filtre oscillant. Cette masse peut s'accumuler sur le filtre pendant plusieurs semaines avant qu'il ne soit changé. Le flux d'air utile et le filtre oscillant sont chauffés à 50°C afin d'éliminer les interférences dues à l'eau pouvant s'accumuler sur le filtre (Patashnik et Rupprecht, 1991). Si le flux n'était pas régulé en température, la quantité d'eau présente sur le filtre varierait en fonction de la température et de l'humidité relative : la mesure de variation de masse présente sur le filtre serait biaisée par les différents cycles de condensation et évaporation d'eau et ne refléterait pas les variations réelles de masse de PM_{10} .

La présence de matière organique et inorganique semi-volatile en phase particulaire est cependant aussi fonction de la température, de l'humidité relative et de la concentration atmosphérique de ces composés dans la phase gaz. Le chauffage à 50°C du flux d'air entraîne l'évaporation d'une partie de cette matière semi-volatile. La quantité de matière perdue est très

dépendante de la composition initiale des PM_{10} , des concentrations atmosphériques en composés semi-volatils dans la phase gaz, et de la différence entre les conditions thermodynamiques extérieures et dans le TEOM. Ceci entraîne donc à priori des différences entre sites et, pour chaque site, selon la période de l'année. Une évaluation de la précision de la méthode TEOM pour la mesure des PM_{10} a été réalisée par Allen et al. (1997), en comparant des mesures moyennes journalières simultanées par TEOM et des mesures manuelles par gravimétrie à différentes saisons sur des sites généralement urbains. Les auteurs montrent que les deux types de mesures sont très comparables sur les périodes estivales, et constatent les plus grandes différences pendant les mois les plus froids. Sur une saison hivernale, la mesure par TEOM des PM_{10} montre un déficit moyen de 35% par rapport aux mesures par gravimétrie. Les auteurs ont de plus montré que, dans le cas d'un des sites étudiés, la masse manquante était très essentiellement du nitrate d'ammonium évaporé lors de la mesure par TEOM. Ayers et al. (1999) constatent sur des sites Australiens que les TEOM sous-estiment la masse de $PM_{2,5}$ d'au moins 20% en moyenne, à cause toujours de la volatilisation d'espèces semi-volatiles, et préconisent une caractérisation de la réponse du TEOM sur chaque site étudié. Price et al. (2003), enfin, mettent en évidence certains dysfonctionnements notables du TEOM en cas de précipitation, les valeurs mesurées restant toutefois dans une gamme de 10% de part et d'autre des valeurs obtenues par mesures gravimétriques sur cette étude. On retiendra donc que les mesures de PM_{10} par TEOM semblent avoir tendance à sous-estimer la masse d'aérosol mesurée par gravimétrie, et que cet artéfact augmente avec la baisse des températures. Ceci dit, il ne nous est pas possible d'estimer l'amplitude de cet artéfact sur nos sites. Les valeurs présentées ici ne sont donc pas corrigées, et nous devons garder cela à l'esprit.

IV.2.3. Aspects régionaux et locaux

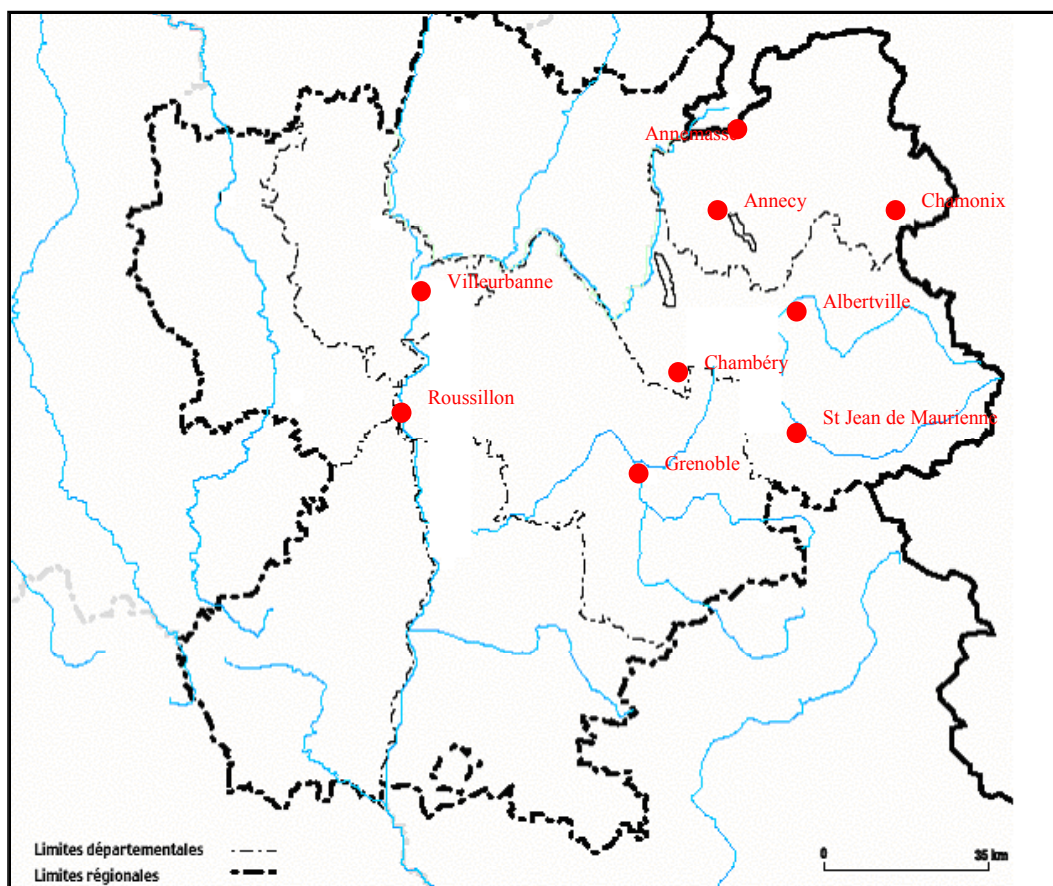


figure IV-12: Carte de situation des 9 stations de mesures.

L'évolution, sur une période encadrant celle du suivi continu, de la moyenne glissante sur 15 jours des moyennes journalières de PM_{10} mesurées sur 8 stations situées en région Rhône-Alpes (voir figure IV.12) est présentée sur la figure IV.13. L'évolution des moyennes glissantes est présentée plutôt que les valeurs journalières par souci de lisibilité. On constate une évolution en phase des niveaux de PM_{10} , modulée localement en amplitude. Il existe donc une contrainte régionale forte sur les conditions d'accumulation (augmentation) et de dispersion (diminution) des PM_{10} .

Il est remarquable que cette contrainte existe malgré la topographie très montagneuse de la région, et pour des sites situés depuis les côtes du Rhône, comme Roussillon et Villeurbanne jusqu'à des sites localisés au fond de vallées très étroites comme St Jean de Maurienne et Chamonix. L'enveloppe régionale du signal peut être reliée en premier lieu aux tendances météorologiques affectant la région et guidant directement les conditions atmosphériques d'accumulation ou de dispersion des aérosols. D'autres processus gouvernés par des contraintes probablement régionales existent, tels que de production d'aérosol secondaire, les variations de certaines émissions avec la température notamment (plus de chauffage en hiver) ou encore des apports extérieurs (poussières sahariennes, par exemple).

On ne constate pas de cycle saisonnier marqué comme pour l’ozone ou les NOx. Toutefois, les concentrations les plus fortes à l’échelle régionale sont généralement visibles en hiver, à l’inverse de l’ozone maximale en été. La formation d’aérosol secondaire n’est donc pas un phénomène dominant et gouvernant les concentrations en PM₁₀.

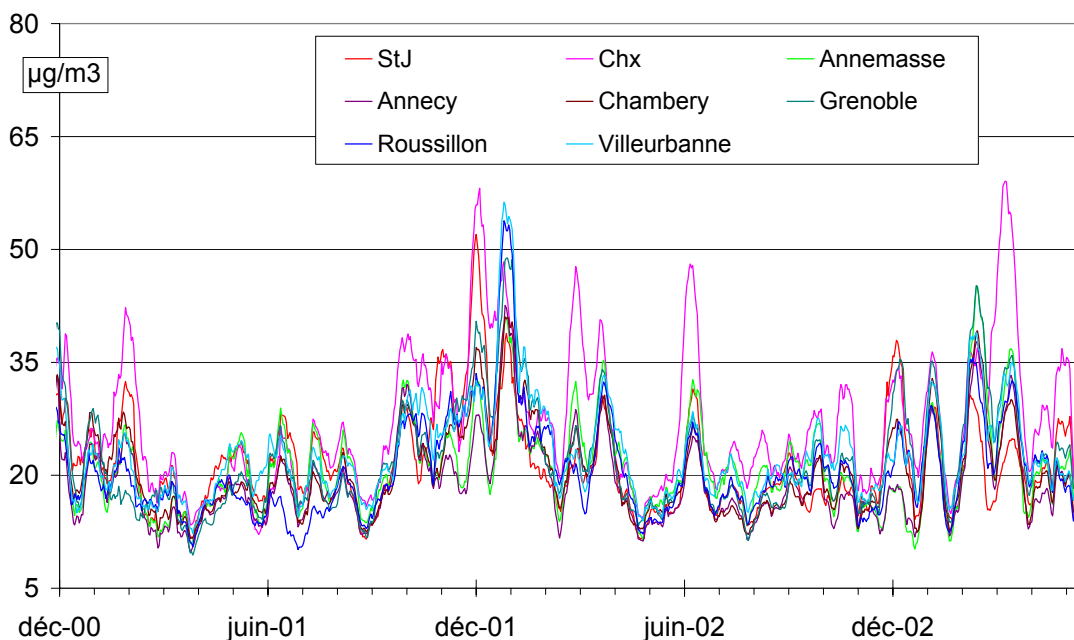


figure IV-13: Evolution des moyennes glissantes sur 15 jours des valeurs journalières de PM₁₀ à l'échelle régionale sur la période du suivi continu

Les variations locales en amplitude, d’un site à l’autre, sont relativement marquées, et les plus fortes concentrations en PM₁₀ sont presque systématiquement observées à Chamonix. Chamonix est cependant le plus petit centre urbain parmi les sites regroupés ici, avec une industrie inexistante à proximité. Ainsi, dans ce cas précis, des émissions locales à priori plus faibles que dans de grands centres urbains, mais dans un contexte particulier de vallée étroite en altitude, conduisent à des concentrations en PM₁₀ relativement plus fortes que sur ces centres urbains. Cette approche ne nous permet cependant pas de distinguer l’impact des émissions ou des conditions météorologiques sur les niveaux observés, et encore moins l’influence relative des différentes sources.

Co-évolution ne signifie toutefois pas corrélation. Plus précisément, et sur les sites qui nous intéressent directement, la corrélation entre les concentrations journalières de PM₁₀ à Chamonix et St Jean de Maurienne est relativement faible (figure IV.14), avec un coefficient de corrélation de 0,44. Ceci souligne le caractère local des variations journalières de PM₁₀. On notera de plus que les dépassements simultanés sur les deux sites du seuil de 50 µg/m³ sont relativement rares, et donc à priori plutôt la conséquences de phénomènes locaux.

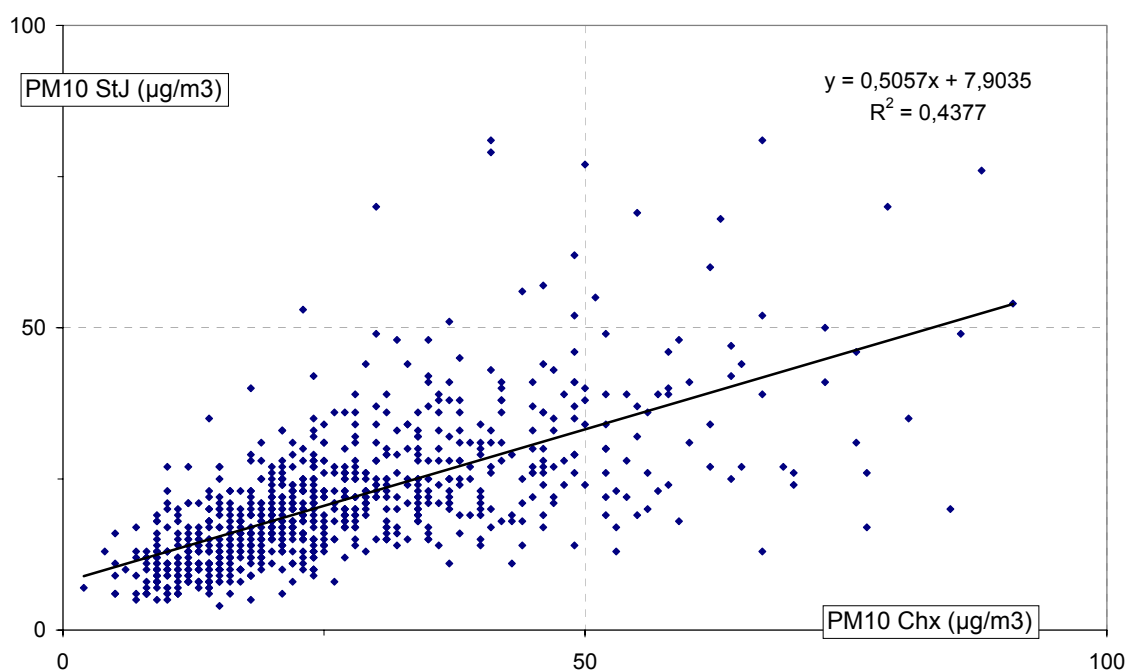


figure IV-14: Corrélation entre les concentrations journalières en PM₁₀ mesurées à Chamonix et St Jean de Maurienne sur la période du suivi continu.

IV.2.4. Caractéristiques des PM₁₀ sur l'ensemble du suivi continu, évolutions saisonnière

IV.2.4.1. Caractéristiques générales des PM₁₀ sur la période du suivi continu et comparaison avec d'autre sites Européens

Le tableau IV.1 présente les caractéristiques générales des concentrations journalières en PM₁₀ sur la période du suivi continu à Chamonix et St Jean de Maurienne. Le nombre de données disponibles pour la période du suivi continu est très satisfaisant, avec plus de 98 % des valeurs valides. La concentration moyenne est sensiblement plus élevée à Chamonix (26,5 µg.m⁻³) qu'à St Jean de Maurienne (21,4 µg.m⁻³). Le coefficient de variation indique que 66% des valeurs de PM₁₀ sont dans une fourchette de 55% de part et d'autre de la valeur moyenne. Ceci souligne la grande variabilité des concentrations journalières en PM₁₀ observées sur la figure IV.11. Le coefficient de variation est très proche pour les deux sites : environ 55%. Les valeurs journalières de PM₁₀ sont donc distribuées de manière identique autour de la moyenne sur les deux sites. Les phénomènes à l'origine des variations de PM₁₀ y ont donc un impact assez comparable.

D'un point de vue législatif, les concentrations moyennes annuelles sont inférieures au seuil actuel de 40 µg.m⁻³, mais assez nettement supérieures au seuil de 20 µg.m⁻³ à atteindre en 2010. On note aussi que le nombre de dépassements du seuil réglementaire de 50 µg.m⁻³ est plus grand à Chamonix qu'à St Jean de Maurienne, en accord avec la moyenne des PM₁₀

plus faible sur ce dernier site. Le site de Chamonix présente ainsi régulièrement des niveaux journaliers de PM_{10} supérieurs à $50 \mu g/m^3$, mais leur nombre est inférieur au nombre autorisé de 35 dépassements par an applicable en 2005. La situation est beaucoup plus préoccupante si l'on se réfère au seuil applicable en 2010, de 7 dépassements.

	Moyenne ($\mu g.m^{-3}$)	Coefficient de variation (%)	Nbre de valeurs validées / Nbre total de jours du SC	Nombre de dépas. de seuil de $50\mu g.m^{-3}$
Chx	26,5	56	847 / 862	66
StJ	21,4	54	853 / 864	21

tableau IV-14: Caractéristiques générales des PM_{10} sur la période du suivi continu à Chamonix et St Jean de Maurienne.

La figure IV.15 montre que les concentrations moyennes en PM_{10} mesurées à Chamonix et St Jean de Maurienne sont très comparable à celle mesurées sur des périodes comparables dans des zones urbaines à Zurich, Bâle (Suisse) ou encore Londres (Angleterre), suburbaines comme Ispra (Italie) et Melpitz (Danemark) ou encore un site de fond rural tel que Illmitz (Autriche). Elles sont supérieures à celles mesurées sur des sites ruraux, naturels ou d'altitudes (sauf les site d'Illmitz en Autriche) et inférieures à celles mesurées en bord de route passantes dans de grandes agglomérations telles Barcelone (Espagne), Berne (Suisse), Londres (Angleterre) et Vienne (Autriche). Enfin, elle sont inférieures à celles mesurées en zones sub-urbaine à Wassmunster (Allemagne) et urbaines à Gand (Belgique) et Bologne (Italie).

Ainsi, nos deux sites de Chamonix et St Jean de Maurienne montrent des concentrations en PM_{10} du même niveau que des sites urbains de plusieurs grandes agglomérations étudiées par Van Dingenen et al. (2004). Nos sites sont pourtant situés dans des villes peu habitées et peu industrialisées par rapport aux grandes agglomérations de l'étude citée, et il est probable que les sources d'émission de particules sont bien plus faibles dans nos vallées qu'à Bâle, Zurich et Londres par exemple. Il est cependant impossible de dire à partir uniquement de ces données quels sont les phénomènes à l'origine des niveaux de PM_{10} mesurés, si ce sont les sources ou les conditions dynamiques d'accumulation et de dispersion des particules qui vont jouer un rôle prépondérant dans les concentrations de PM_{10} , ou encore si le transport de particules depuis l'extérieur des vallées est important, par exemple.

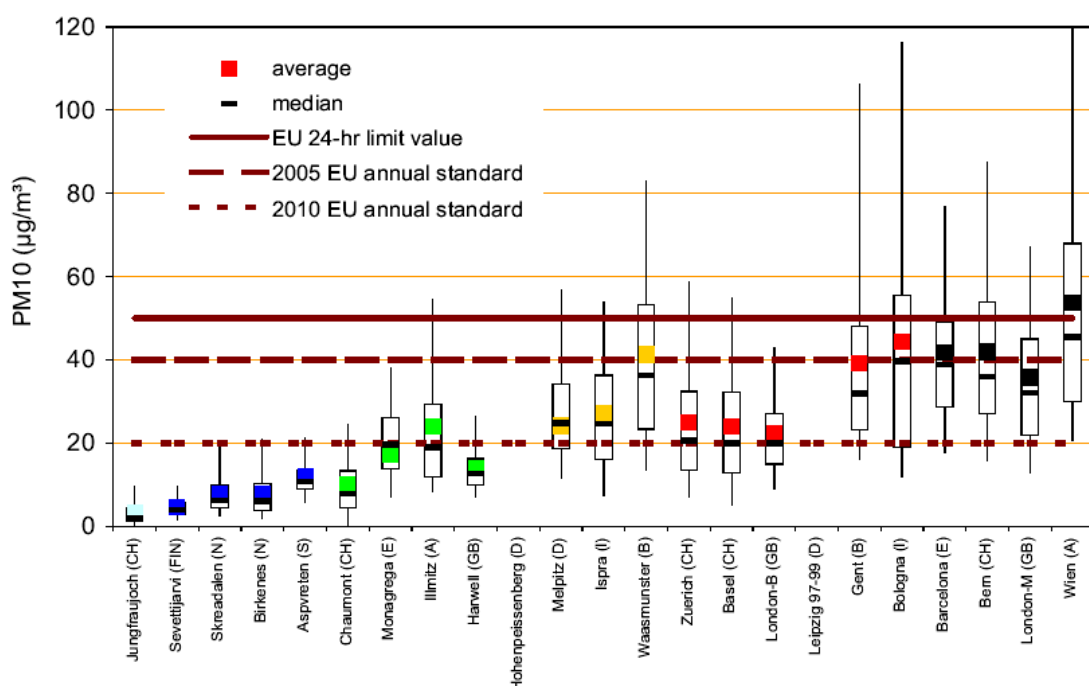


figure IV-15: Moyennes annuelles de PM_{10} sur différents sites européens (Van Dingenen et al. 2004). En bleu clair les sites en troposphère libre, en bleu foncé les sites de fond naturels (>50km des importantes sources de pollution), en vert les sites de fond ruraux (10-50km des importantes sources de pollution), en jaune les sites suburbains (3-10km des importantes sources de pollution), en rouge les sites de fond urbains (<véhicules/jour dans un rayon < à 50m), en noir les sites en bordure de rue passante.

IV.2.4.2. Evolution saisonnière des PM_{10}

La figure IV.16 montre les concentrations moyennes en PM_{10} sur l'ensemble du suivi continu en fonction des saisons (DJF pour la période décembre-janvier-février, que nous appellerons hiver par abus de langage, etc...). Les cycles saisonniers sont relativement marqués, identiques sur les deux sites mais avec cette fois un maximum clair en hiver pour un minimum très peu prononcé au printemps, peu visible sur les figures des évolutions journalières.

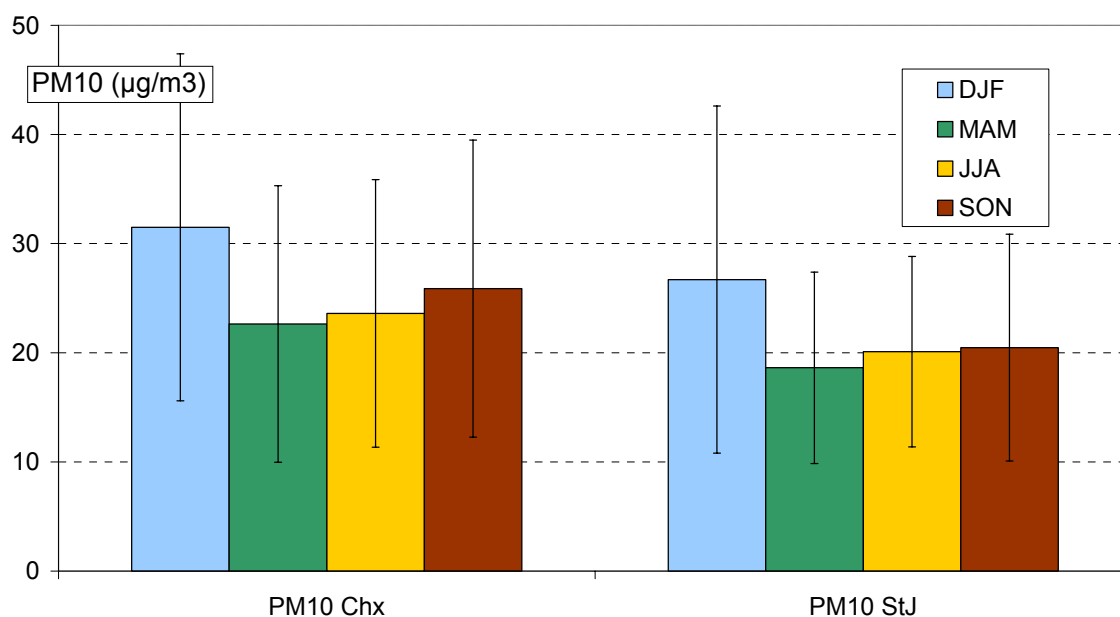


figure IV-16: Moyennes saisonnières des concentrations journalières de PM₁₀ à Chx et StJ sur la période du suivi continu

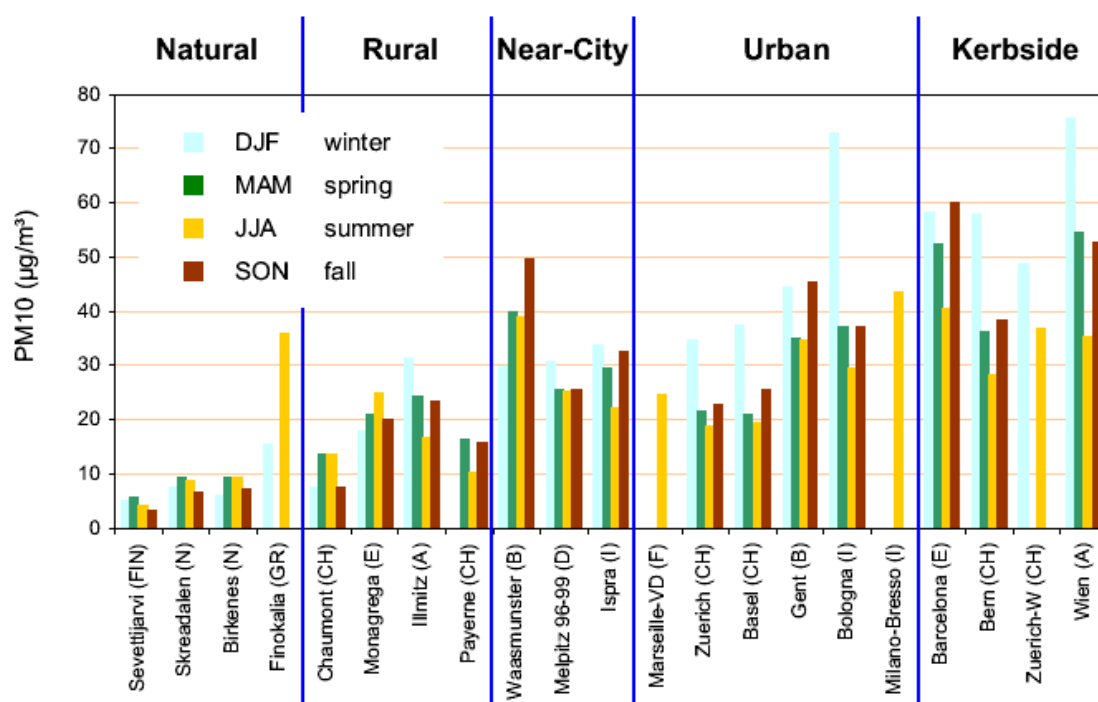


figure IV-17: Moyennes saisonnières des concentrations de PM₁₀ sur différents sites européens (d'après Van Dingenen et al. 2004).

Les pourcentages de variation des moyennes saisonnières de PM₁₀ sont proches de 50% sur chaque site et pour chaque saison (entre 43 et 59%), les valeurs les plus faibles étant relevées à St Jean de Maurienne au printemps et en été.

Les cycles saisonniers des PM_{10} observés à Chamonix et St Jean de Maurienne sont très similaires à ceux qui apparaissent dans les zones urbaines (Zurich, Bâle) pour lesquels les concentrations moyennes sont proches de celles observées sur nos sites (maximum hivernal proche de $30 \mu g/m^3$ et des concentrations relativement stables le reste de l'année, et proches de $20 \mu g/m^3$, voir figure IV.17). On note par contre que le cycle saisonnier est moins prononcé, malgré des concentrations moyennes proches aux sites suburbains, ruraux et naturels, notamment à Ispra, Melpitz, et Ilmitz.

Finalement, la moyenne annuelle de PM_{10} mesurée à Chamonix et St Jean de Maurienne est comparable à celle mesurée sur des sites urbains ou sub-urbains, et le cycle saisonnier observé est, avec un maximum clair en hiver, proche de celui observé sur les sites urbains et les bords de routes passantes. Il semble donc que nos sites soient finalement très comparables en terme de moyenne annuelle de PM_{10} et de cycles saisonniers à des sites urbains dans de grandes agglomérations comme Zurich et Bâle. Gehrig et Buchmann (2003) font l'hypothèse que le cycle saisonnier mis en évidence sur ces deux sites est dû plus à l'augmentation de la fréquence des couches d'inversion qu'à l'augmentation de l'intensité des sources en hiver. On peut toutefois s'interroger sur la possible extrapolation de cette conclusion à nos sites.

IV.2.5. Liens entre variations des PM_{10} et paramètres météorologiques

Les niveaux de PM_{10} observés sont a priori étroitement liés aux conditions météorologiques régionales (voir paragraphe IV.2.3), et donc aux conditions météorologiques locales. Afin de dégager de grandes tendances, les concentrations en PM_{10} sont ici étudiées en fonction des températures, de la force du vent et enfin des précipitations.

IV.2.5.1. Lien avec les températures

Les profils de concentrations en PM_{10} en fonction de la température sont assez similaires à St Jean de Maurienne et Chamonix (figure IV.18). Les niveaux sont les plus importants lorsque les températures sont faibles, et atteignent un minimum pour des températures entre 5 et 15°C en moyenne. Au-delà, les teneurs sont de nouveau plus fortes.

L'augmentation des concentrations en PM_{10} avec la baisse des températures est probablement liée à plusieurs phénomènes : l'augmentation des émissions par différentes sources (systèmes de chauffage, départ des véhicules à froid), la possible condensation d'espèces chimiques semi-volatiles, et enfin l'augmentation de la fréquence des couches d'inversion limitant la dispersion des polluants. On rappelle que l'altitude du site de Chamonix (1030 m), supérieure à celle de St Jean de Maurienne (550 m), ainsi que la morphologie des vallées, conduisent à des températures plus basses sur ce site et le rendent plus sensible au phénomène d'inversion thermique. Ceci se traduit finalement par des concentrations en PM_{10} globalement plus fortes à Chamonix qu'à Saint Jean, mais plus faibles

à Chamonix qu'à Saint Jean pour les même gammes de températures négatives (voir figure IV.19). A contrario, les concentrations moyennes sont systématiquement plus fortes à Chamonix pour les gammes de température supérieures à 5°C.

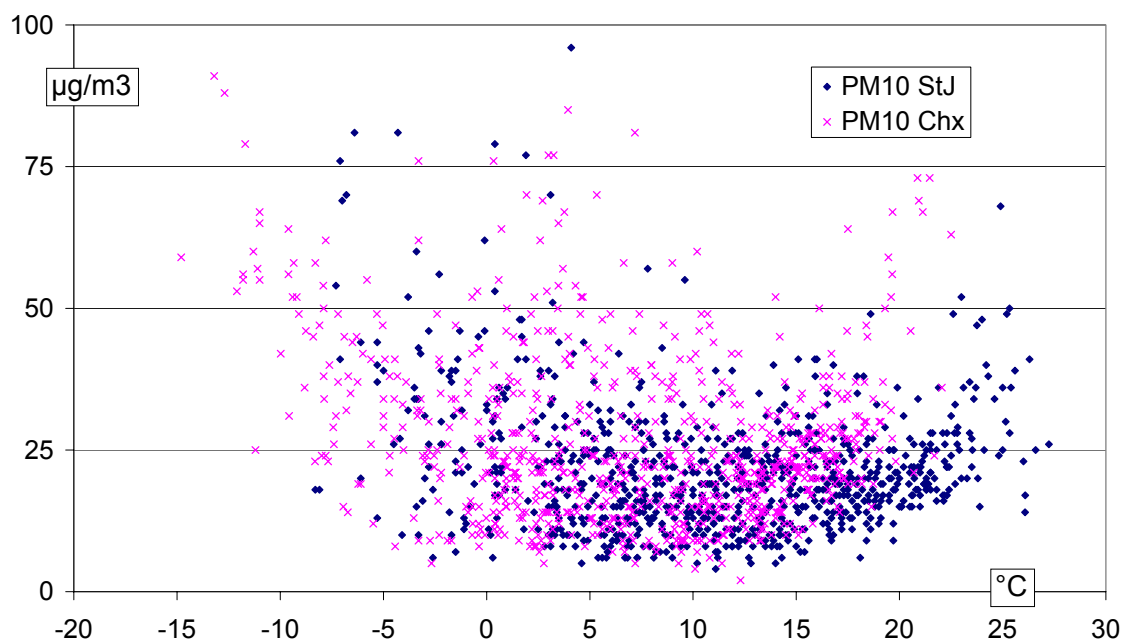


figure IV-18: Concentrations en PM_{10} en fonction de la température à Chamonix et St Jean de Maurienne

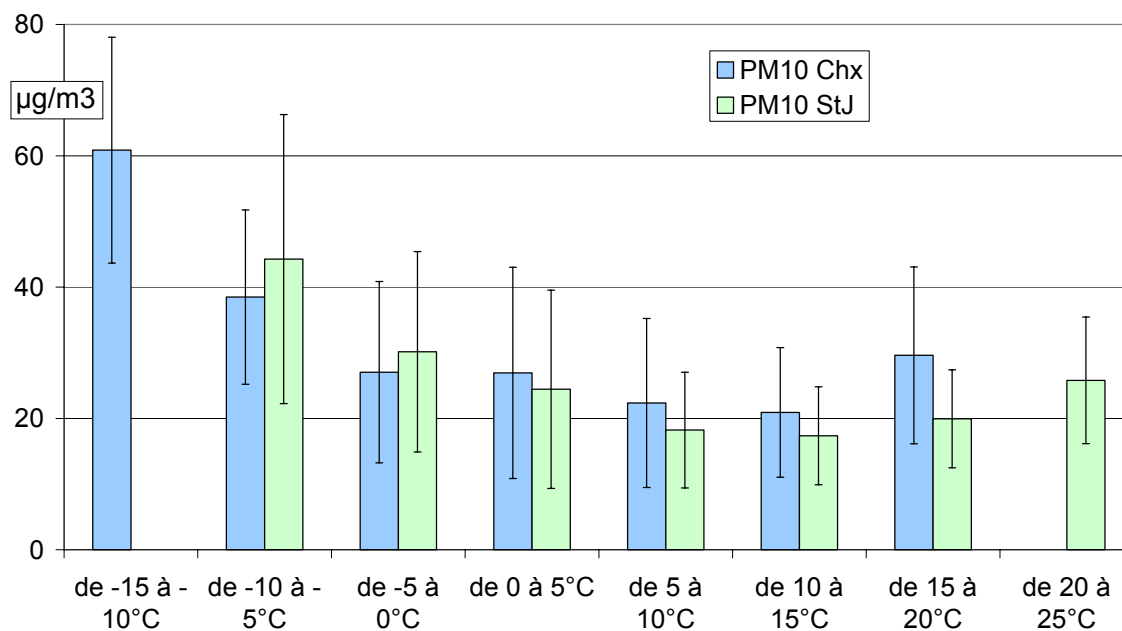


figure IV-19: Evolution de la concentration des PM_{10} en fonction de la gamme de température moyenne journalière.

A Chamonix, on note sur la figure IV.18 que pour des températures inférieures à -10°C , les concentrations en PM_{10} sont systématiquement supérieures à $50\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ces conditions sont donc hautement favorables à l'accumulation des PM_{10} . De tels concentrations ne se rencontrent toutefois pas que pour les plus faibles températures, et d'autres conditions froides mais moins sévères, ou en cas de fortes chaleurs permettent aussi de dépasser ce seuil. Par contre, on constate très peu de dépassements de ce seuil pour les températures moyennes intermédiaires entre 5 et 15°C . Ce phénomène est beaucoup moins marqué à St Jean de Maurienne, même si la tendance est identique, avec la plupart des dépassements de seuil rencontrés pour les températures inférieures à 5°C , quasiment aucun dépassement de seuil pour les températures comprises entre 5 et 20°C , et à nouveau quelques dépassements pour les plus hautes températures.

On pourrait émettre un grand nombre d'hypothèses pour expliquer toutes ces observations. La hausse des concentrations aux faibles températures pourrait être liée à la fois à une hausse de la fréquence des couches d'inversion dans la vallée, mais aussi à une augmentation de l'intensité des sources locales de chauffage notamment. Aux plus fortes températures, on pourrait évoquer l'apport accru d'aérosol d'origine extérieure à la vallée, ou la formation d'aérosol secondaire... Afin d'apporter des éléments concrets permettant de discuter de ces différentes hypothèses, il faudrait d'une part pouvoir estimer l'influence respective de l'évolution de l'intensité des différentes sources en fonction de la température, et d'autre part être capable de distinguer la part due à l'intensité totale des sources et la part due aux phénomènes dynamiques d'accumulation et de dispersion des aérosols.

IV.2.5.2. Lien avec la force du vent

L'influence du vent (figure IV.20) est moins nette que celle de la température sur les deux sites. La visualisation des concentrations en PM_{10} par classe de force du vent (figure IV.21) est plus claire. On note à Chamonix que les concentrations sont en moyenne plus élevées pour les valeurs de vent les plus faibles, conditions qui ne favorisent pas la dispersion des émissions dues aux sources locales. Ces concentrations diminuent ensuite sensiblement quand le vent augmente, et sont minimales entre $1,5$ et 2 m/s . La dispersion des PM_{10} à Chamonix semble donc être maximale pour ces valeurs de vent. A St Jean de Maurienne, on observe par contre un palier, avec des concentrations moyennes en PM_{10} très légèrement plus faibles à mesure que le vent augmente jusqu'à 2 m/s . Pour des conditions de vent similaires sur les deux sites, entre 0 et $1,5\text{ m.s}^{-1}$, les concentrations sont systématiquement plus élevées à Chamonix qu'à St Jean de Maurienne, et cette différence diminue avec l'augmentation de la force du vent jusqu'à 2 m/s . Il faudra probablement rechercher ici l'influence des sources pour expliquer cette différence. Cette différence est la plus marquée pour les vents les plus faibles (0 à $0,5\text{ m.s}^{-1}$). On peut alors faire l'hypothèse que le vent faible a un rôle plus dispersif d'une

production locale prépondérante à Chamonix, et semble avoir un peu plus tendance à transporter les PM₁₀ vers le site de mesure dans la vallée de la Maurienne.

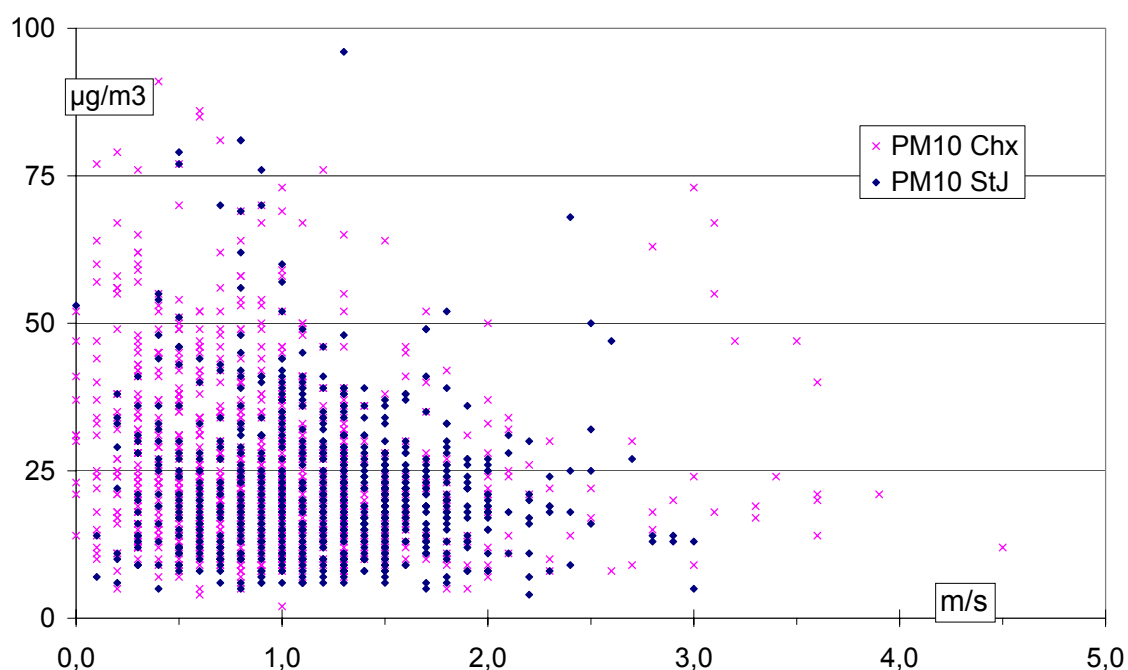


figure IV-20: Concentrations en PM₁₀ en fonction de la force du vent à Chamonix et St Jean de Maurienne.

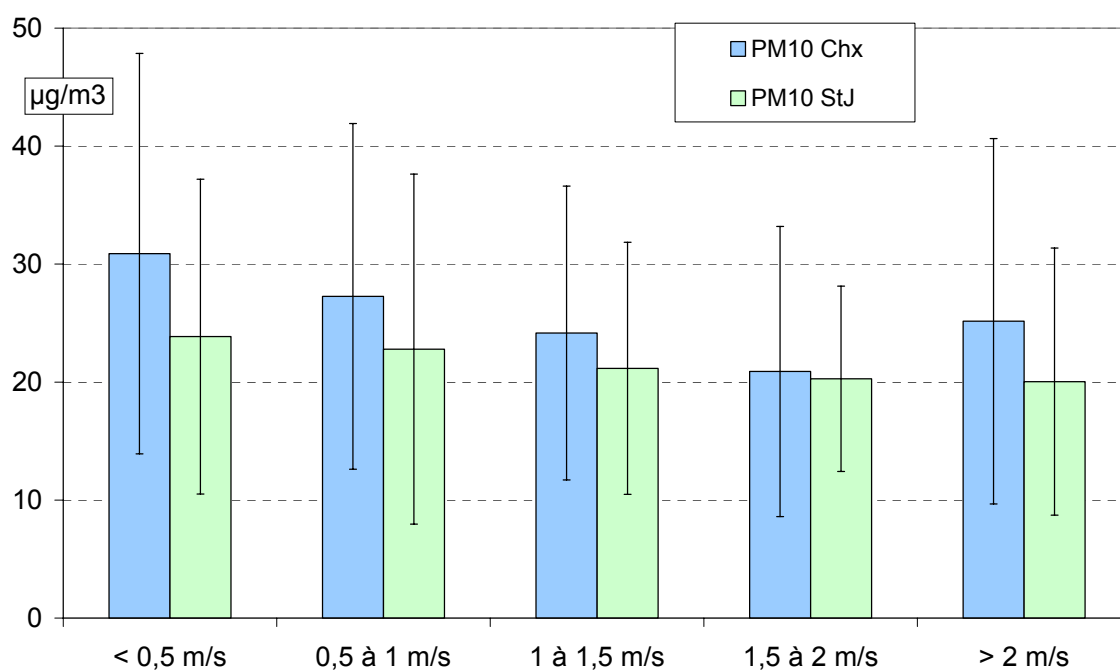


figure IV-21: Evolution de la concentration des PM₁₀ en fonction de la gamme de force du vent à Chamonix et St Jean de Maurienne.

Pour les vents les plus forts, on note une remontée des concentrations, relativement marquée pour les vents moyens supérieurs à 2 m/s. Deux explications sont possibles pour

cette dernière observation. On peut d'une part envisager des apports extérieurs aux vallées, car ces vents forts correspondent souvent à des épisodes de föehn, mais une autre hypothèse possible est la remobilisation locale des poussières déposées sur le sol. Cela dit, les variabilités sont très fortes et ces tendances sont donc assez peu marquées.

En ce qui concerne les dépassements de seuil, on constate là encore des disparités entre les deux sites. A Chamonix, les dépassements ont lieu pratiquement uniquement pour des vents moyens entre 0 et 1 m/s, (52 dépassements sur 66), et entre 0,4 et 1 m/s à St Jean de Maurienne (16/21). Les conditions de vents très faibles, plus rares à St Jean de Maurienne, et représentatifs d'une vallée plus ventilée (voir paragraphe IV.1.2), vont dans le sens d'une accumulation plus faible de PM₁₀ sur ce site.

IV.2.5.3. Lien avec les précipitations

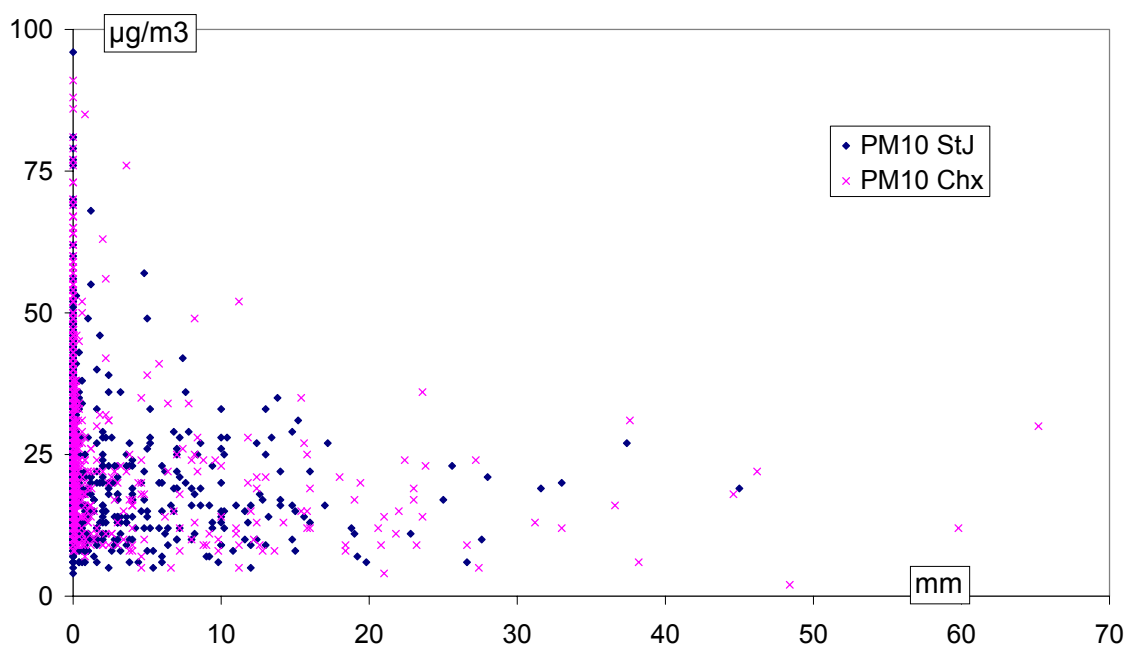


figure IV-22: Concentrations en PM₁₀ en fonction des précipitations journalières.

Finalement, l'influence des précipitations sur les concentrations de PM₁₀ (figure IV.23) montre que ces concentrations sont systématiquement affaiblies en cas de précipitations non nulles, avec un comportement très similaire sur les deux sites. Cependant, on ne note pas de diminution drastique des concentrations moyennes de PM₁₀ avec l'augmentation des précipitations. Les données journalières (figure IV.22) indiquent tout de même que sur la période du suivi continu, le seuil légal de 50 µg/m³ de moyenne journalière de PM₁₀ n'est jamais dépassé pour des précipitations journalières supérieures à 12 mm à Chamonix et 2 mm à St Jean de Maurienne. Donc, si les conditions météorologiques pluvieuses ne sont a priori pas favorables à l'accumulation des PM₁₀ (grâce au lessivage de l'atmosphère et aux conditions atmosphériques instables favorisant la dispersion des

aérosols), on observe que ces conditions ne sont en fait défavorables qu'aux fortes accumulations de PM_{10} .

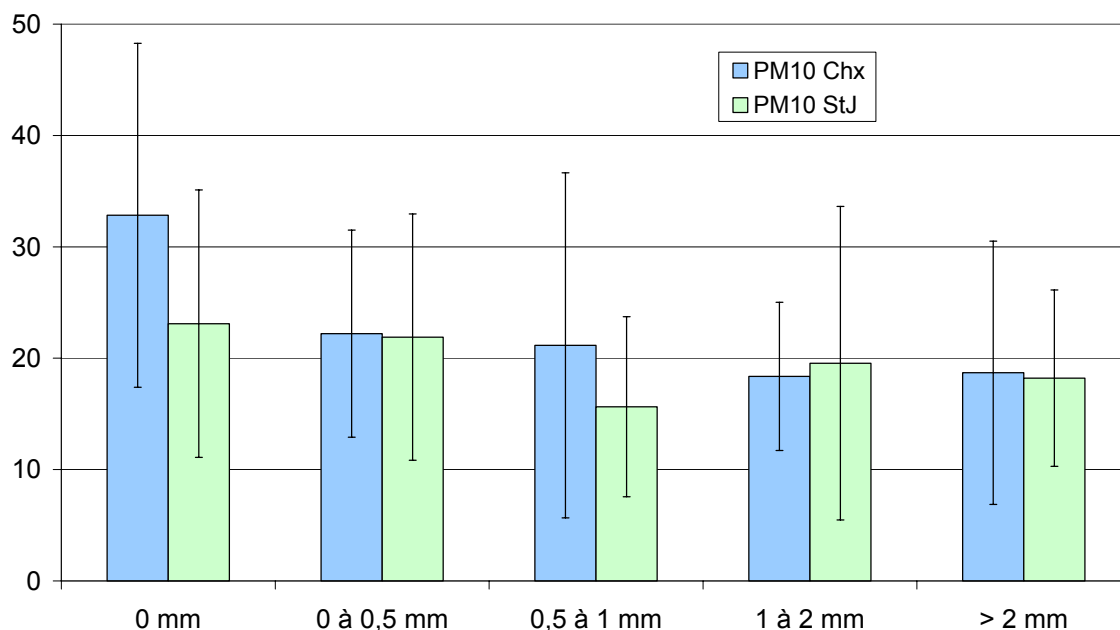


figure IV-23: Evolution de la concentration des PM_{10} en fonction des précipitations.

IV.2.6. Relations entre PM_{10} et NO et NO_2

La figure IV.24 montre les concentrations moyennes journalières de PM_{10} en fonction de celles en NO. On note que les concentrations en PM_{10} ont tendance à augmenter avec les concentrations en NO, bien qu'il n'y ait pas de relation évidente et directe, en particulier à Chamonix, entre ces 2 variables. On observe toutefois qu'avec l'augmentation des concentrations en NO, le minimum des concentrations en PM_{10} augmente aussi. A concentration en NO donnée, il existe donc une concentration mesurée minimale en PM_{10} . Cette concentration minimale en PM_{10} peut être approximée par une fonction linéaire croissante de NO. NO étant uniquement émis lors des processus de combustion, on peut penser que cette concentration minimale de PM_{10} est la contribution minimale des sources de combustion à la masse d'aérosols. Cette concentration minimale de PM_{10} est importante en masse, et atteint $25\mu\text{g.m}^{-3}$ pour des concentrations en NO d'environ $100\mu\text{g.m}^{-3}$ à Chamonix et $60\mu\text{g.m}^{-3}$ à St Jean de Maurienne. Ceci ne signifie toutefois pas que le reste des PM_{10} soit émis par une autre source : les valeurs de PM_{10} supérieures à ce minimum peuvent être dues à des conditions d'accumulation plus favorables aux PM_{10} , qui a un temps de vie plus beaucoup long que NO, ou à la formation d'aérosols secondaires mais dont l'origine est une combustion, ou encore à la condensation d'espèces semi-volatiles d'origine similaire...

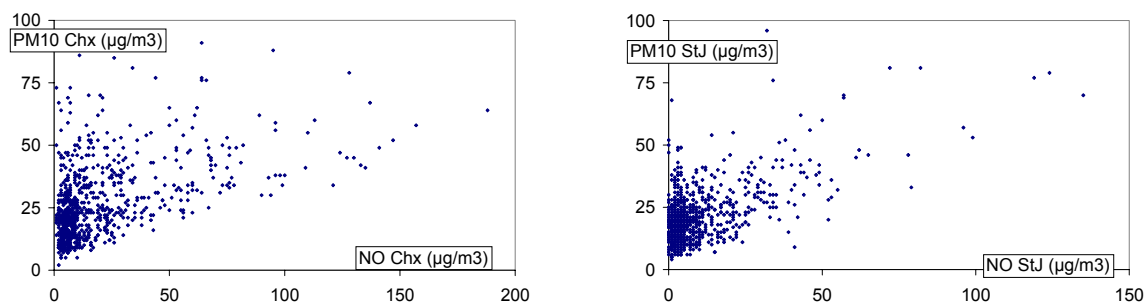


figure IV-24: Concentrations moyennes journalières de PM₁₀ en fonction des concentrations moyennes journalières de NO à Chamonix et St Jean de Maurienne.

En ce qui concerne les dépassements du seuil de 50 µg/m³ de moyenne journalière de PM₁₀, on constate que la situation est sensiblement différente selon le site. A St Jean de Maurienne, il n'y a quasiment aucun dépassement de seuil pour des valeurs de NO inférieures à 30 µg/m³, alors qu'à Chamonix, il ne semble pas qu'il y ait un lien entre les dépassements de seuil et les concentrations en NO. A St Jean de Maurienne, il n'y a toutefois pas de relation linéaire entre les valeurs de PM₁₀ supérieures à 50 µg/m³ et les concentrations en NO.

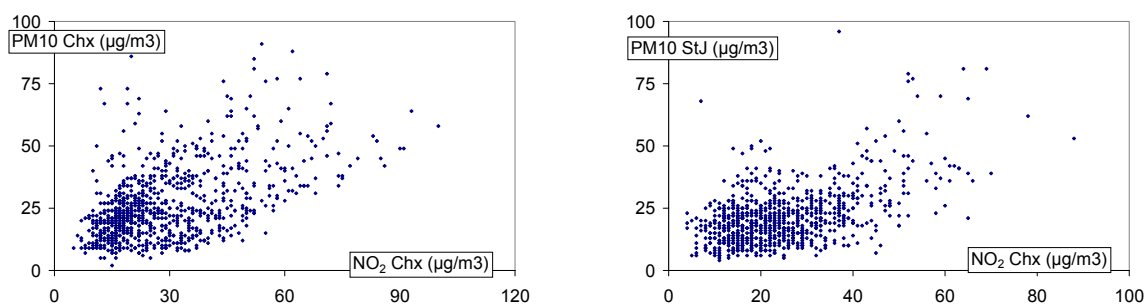


figure IV-25: Concentrations moyennes journalières de PM₁₀ en fonction des concentrations moyennes journalières de NO₂ à Chamonix et St Jean de Maurienne.

Comme pour NO, les PM₁₀ ont tendance à augmenter avec les concentrations journalières en NO₂ (figure IV.25). Mais là encore, on observe une grande dispersion des valeurs. De plus, le seuil observé pour les concentrations minimales de PM₁₀ en fonction de NO n'apparaît pas pour NO₂. Ceci montre qu'il y a une relation plus directe entre PM₁₀ et NO qu'entre PM₁₀ et NO₂, et ce sur les deux sites, indiquant que les sources locales primaires d'aérosol ont un impact important sur les niveaux de PM₁₀.

IV.2.7. Impact du trafic

IV.2.7.1. Impact sur les PM₁₀

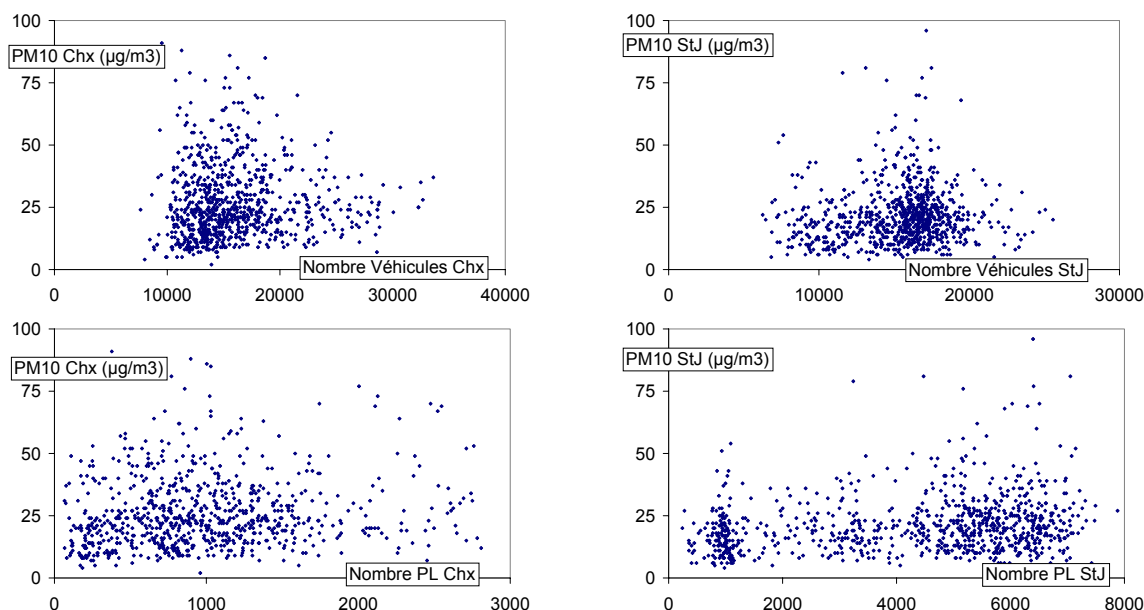


figure IV-26: Concentrations moyennes journalières de PM_{10} en fonction du nombre total de véhicules et du nombre de poids lourds (PL) à Chamonix et St Jean de Maurienne.

Le trafic routier des véhicules diesel est reconnu comme une source importante de particules (Weingartner et al., 1997). Ce trafic étant relativement important dans les vallées, on peut se demander s'il existe un lien direct entre le trafic et les niveaux de PM_{10} observés. La figure IV.26 représente les concentrations en PM_{10} en fonction du trafic total et du trafic PL dans chacune des vallées. Aucune tendance ne se dégage de ces graphiques. La concentration en PM_{10} n'est donc pas directement dépendante du nombre de véhicules ou de PL pénétrant la vallée de Chamonix ou passant à proximité du site de St Jean de Maurienne. Ceci peut être dû au fait qu'un possible lien entre trafic et niveau de PM_{10} est dépendant des conditions de transport des particules depuis le lieu d'émission jusqu'au lieu de mesure, ou d'accumulation au sein de la vallée. La relation, si elle existe, entre niveaux de PM_{10} et trafic, doit donc être recherchée plus finement, en tenant compte entre autre de ces conditions de dynamique atmosphérique.

Afin de minimiser l'impact des conditions dynamiques et de tenir compte des spécificités du trafic routier, les concentrations de PM_{10} sont traitées selon le procédé décrit dans le paragraphe IV.1.3. On notera que chaque point ainsi obtenu est constitué de la moyenne d'une trentaine de journées de mesures, permettant ainsi de lisser les écarts liés aux changements de conditions météorologiques. On obtient ainsi sur la figure IV.27 l'évolution, selon le jour de la semaine et pour chaque saison, des PM_{10} et du trafic routier (PL et TV). Pour plus de lisibilité, et pour chaque saison, les valeurs de PM_{10} et les nombres de véhicules ont été normalisées par rapport à la moyenne de la semaine pour la saison concernée (comme dans les parties IV.1.3 et II.3.2.3).

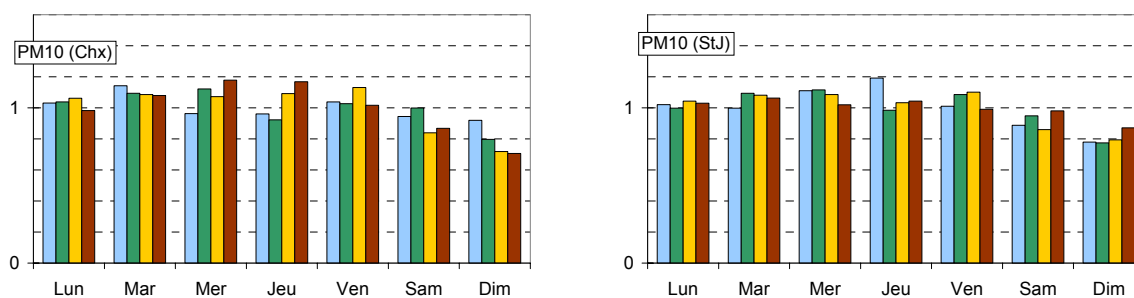


figure IV-27: Concentrations moyennes en PM_{10} selon le jour de la semaine pour chaque saison, normalisées par rapport à la moyenne sur la semaine. A gauche, Chamonix, à droite, St Jean de Maurienne.

On observe dans un premier temps que les concentrations en PM_{10} , à Chamonix et à St Jean de Maurienne sont en baisse le week-end et minimales les dimanches. Cette baisse est bien visible, entre 13% en automne et 23% au printemps en Maurienne, entre 8% en hiver et 29% en automne à Chamonix par rapport aux moyennes hebdomadaires respectives. Ces minima correspondent à ceux constatés sur les données de trafic PL (voir partie IV.1.3).

Les figures IV.28 et IV.29 représentent les valeurs de PM_{10} des deux graphiques ci-dessus en fonction des valeurs du trafic VL et PL traités de la même manière. On observe une corrélation très nette entre le nombre journalier de PL suivant la saison et les niveaux de PM_{10} , et ce sur les deux sites avec des coefficients de corrélation significatifs. Ces corrélations sont par contre très faibles lorsque l'on considère le nombre total de véhicules. Il existe donc un lien entre niveaux de PM_{10} et nombre de PL.

Si nous prenons comme hypothèse que, parmi les sources influençant les niveaux de PM_{10} observés sur nos sites, seul la source PL connaît un cycle hebdomadaire (voir paragraphe IV.1.3), et que nous négligeons la formation sur plusieurs jours d'espèces secondaires à partir des émissions par les PL, alors les corrélations constatées sur les figures IV.28 et IV.29 nous permettent de prolonger la droite de régression jusqu'à l'axe des PM_{10} pour conclure que l'absence totale de circulation PL entraînerait une baisse moyenne d'environ 25% des PM_{10} à StJ et 30% à Chamonix. Comme nous l'avons dit précédemment, il ne nous est pas possible de vérifier la véracité de cette hypothèse. De plus, il pourrait sembler étonnant que la circulation de plus de 4000 PL en Maurienne et la circulation de 800 PL en vallée de Chamonix aient le même impact relatif sur les niveaux de PM_{10} . Toutefois, la position des sites pourrait en partie expliquer cela. Le site de Chamonix est en effet très influencé par le trafic (local dans cette vallée), alors que le site de St Jean de Maurienne n'est pas soumis de manière aussi directe au trafic (majoritairement international). On peut donc facilement imaginer qu'en terme d'influence sur les PM_{10} , le déficit de PL de Chamonix soit compensé par la proximité des émissions.

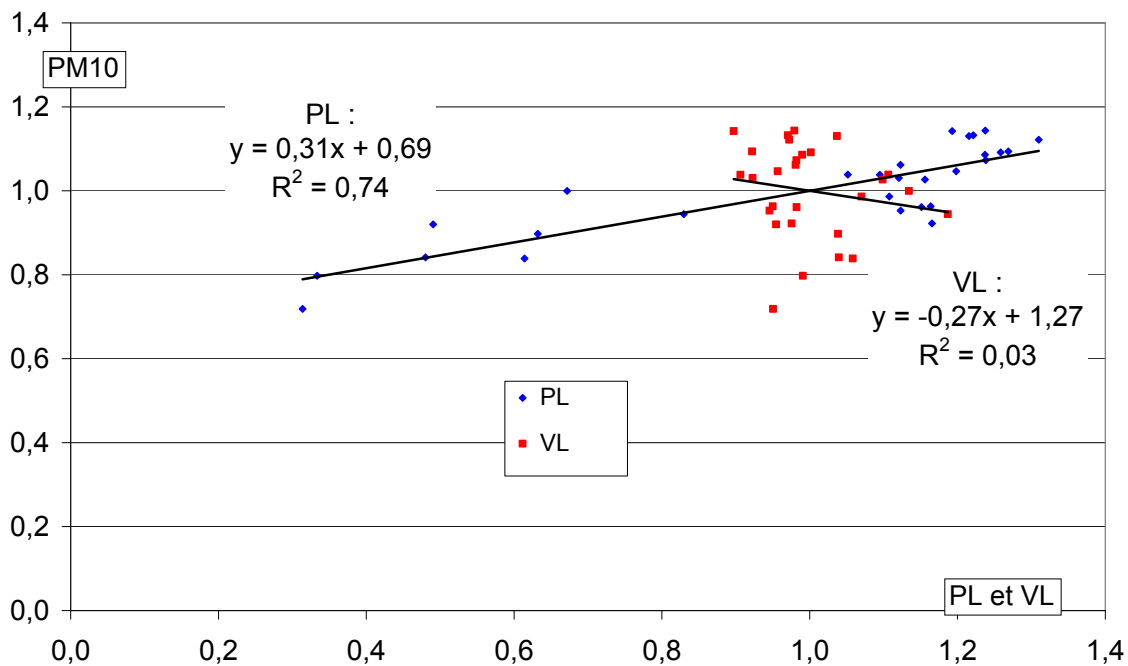


figure IV-28: Corrélation entre les concentrations moyennes journalières de PM_{10} normalisées et nombre total normé de véhicules (TV) et de poids lourds (PL) à Chamonix en fonction des jours de la semaine pour chaque saison.

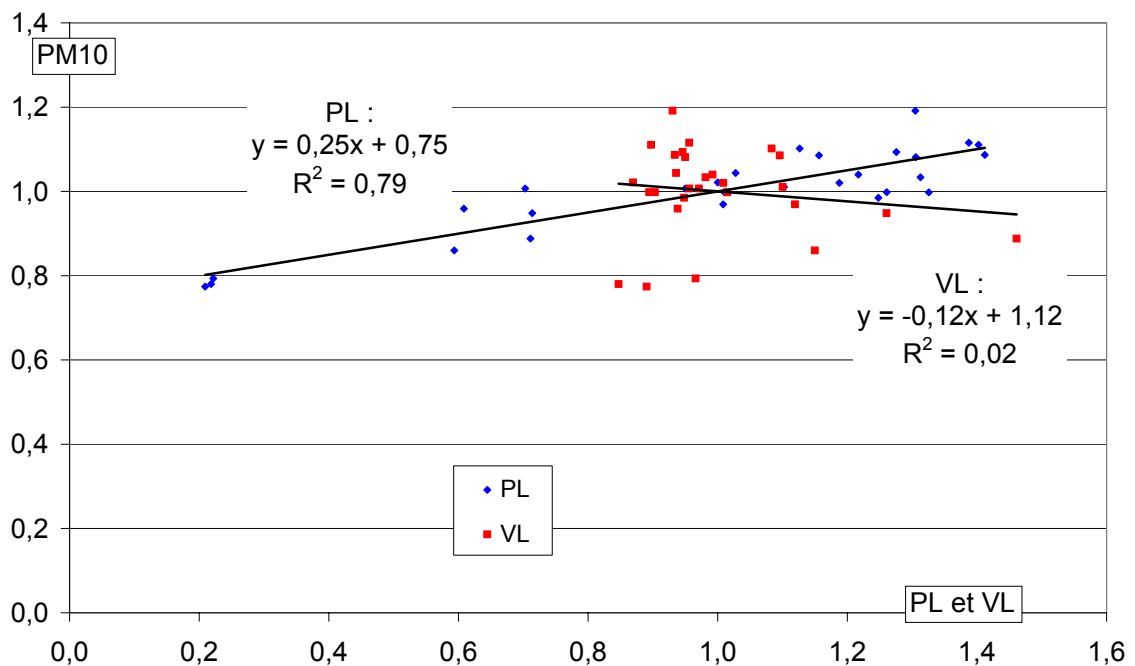


figure IV-29: Corrélation entre les concentrations moyennes journalières de PM_{10} normalisées et nombre total normé de véhicules (TV) et de poids lourds (PL) à St Jean de Maurienne en fonction des jours de la semaine pour chaque saison.

Toujours dans l'hypothèse où l'on négligerait la formation d'aérosol secondaires, si d'autres sources primaires d'aérosols que la source PL montrent un cycle hebdomadaire, alors celles-ci auront tendance à réduire l'impact des PL sur les PM_{10} . On peut donc estimer de

manière un peu plus certaine une valeur minimale de l'impact de la circulation des PL sur les niveaux de PM_{10} , et celle-ci est d'environ un tiers des niveaux de PM_{10} mesurés sur les deux sites.

Ce type d'étude a été réalisé par Rössli et al. (2000) à Bâle sur plusieurs sites urbains et ruraux proches de la ville. Malgré la différence de situation géographique (Bâle est une ville très industrialisée d'environ 200.000 habitants située en plaine), les auteurs observent une baisse moyenne de 17% des concentrations en PM_{10} les week-ends sur une période de 9 mois. Cette baisse a été attribuée à la baisse d'activité humaine en fin de semaine, sans distinction entre trafic, activité industrielle ou autre.

IV.2.7.2. Impact sur les autres polluants

Ce paragraphe vise à mettre en évidence le comportement hebdomadaire, et l'influence de la source PL, des polluants utilisés par la suite comme indicateurs de source. Les figures IV.30 et IV.31 nous montrent l'écart entre les valeurs moyennes saisonnières des dimanches et des jours de semaine (lundi au vendredi) pour les données de trafic, de température, de vent, et pour les polluants mesurés par AIR-APS (PM_{10} , NO, NO_2 , O_3). On retrouve tout d'abord le très net cycle hebdomadaire pour les nombres de PL dans chaque vallée, le caractère plus constant du trafic VL décrit dans le paragraphe IV.1.3, et les cycles hebdomadaires des concentrations en PM_{10} discutés dans le paragraphe précédent. Les écarts constatés pour les températures et le vent sont faibles par rapport aux écarts constatés pour les PL et plus aléatoirement répartis. Ces écarts peuvent toutefois atteindre au maximum 20% (W à Chamonix sur la saison automnale) et pourront expliquer éventuellement des différences constatées pour les polluants. Cette variabilité naturelle des paramètres météorologiques donne aussi une idée des limites de la validité des statistiques sur les jeux de données considérés.

On constate pour NO un écart très net, entre 30 et 55% de baisse à Chamonix et entre 55 et 75% à St Jean de Maurienne. Ceci souligne la relation extrêmement directe entre l'activité humaine et les concentrations en NO, et le temps de vie court de NO, bien inférieur à la journée. Les sources de NO étant très essentiellement les combustions, il est clair que cette source connaît un cycle hebdomadaire fort, en accord avec le trafic PL. Cela ne permet toutefois pas de quantifier l'impact de cette source par rapport à la source VL, ou au chauffage.

Les concentrations en NO_2 montrent pour cet écart un cycle hebdomadaire moins prononcé que NO. Cet écart plus faible met en évidence le temps de vie plus long de NO_2 , dont les concentrations ont tendance à être lissées sur plusieurs jours, et donc à niveler l'écart par rapport à NO. On note que le comportement des PM_{10} vis-à-vis de cet écart est sensiblement le même que celui de NO_2 .

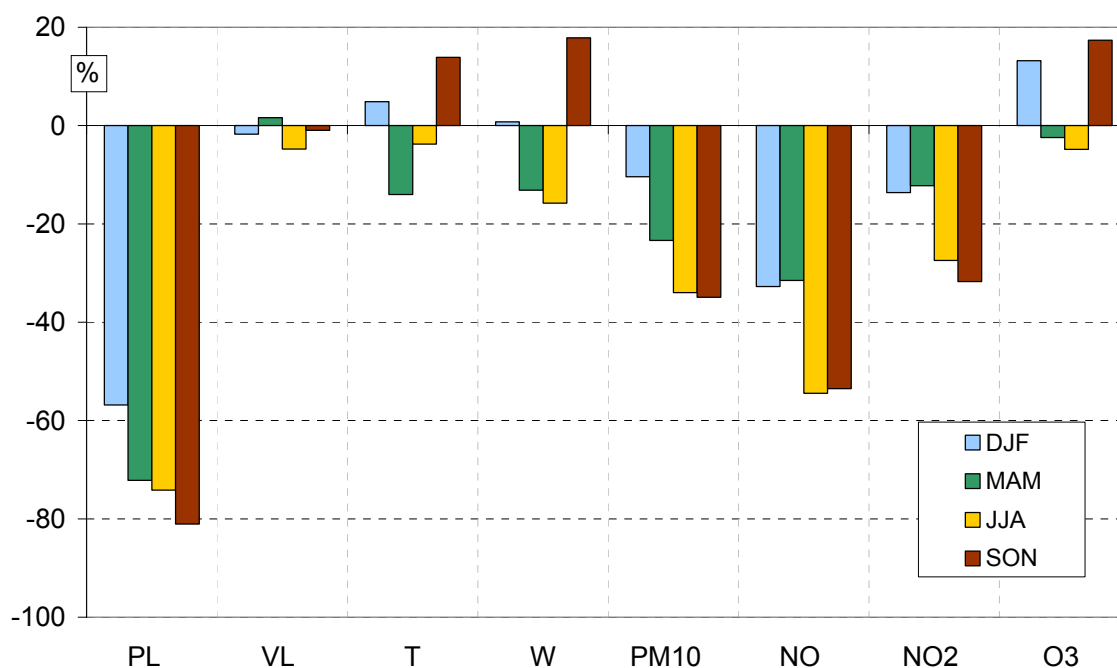


figure IV-30: Différence relative (par saison) entre les moyennes des valeurs relevées le dimanche et celles relevées les jours de semaine (lundi au vendredi) à Chamonix.

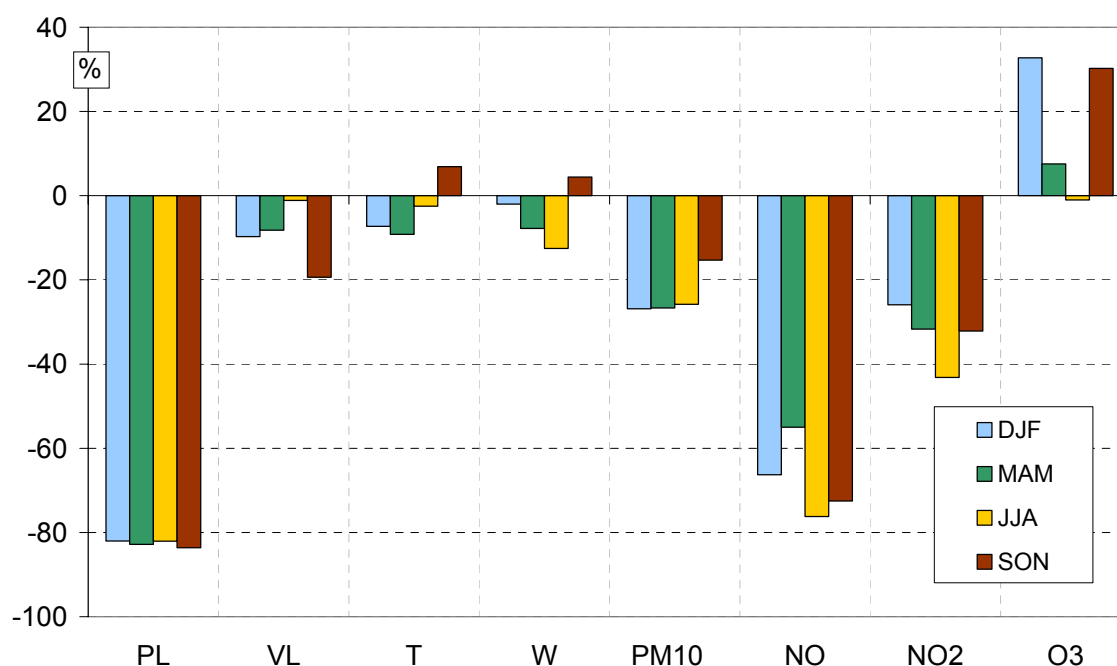


figure IV-31: Différence relative (par saison) entre les moyennes des valeurs relevées le dimanche et celles relevées les jours de semaine (lundi au vendredi) à St Jean de Maurienne.

Finalement, si l'évolution hebdomadaire des concentrations d'ozone est peu marquée en été et au printemps, on observe par contre significativement plus d'ozone les dimanches en automne et hiver, sur les deux sites. Cet écart est inverse à celui observé pour les NOx, et semble sortir du bruit de la variabilité naturelle. Ceci montre que la production d'ozone n'est pas limitée par les NOx, elle est donc dépendante des COV en hiver et automne, et

probablement dans le cas intermédiaire en été et printemps (Seinfeld et Pandis, 1998). Cette remarque est en accord (en vallée de Chamonix) avec les résultats de modélisation de Brulfert et al. (soumis), montrant que le régime de production d'ozone en vallée de Chamonix est contrôlé par les COV, et qu'une baisse des concentrations en NO_x seuls engendrerait probablement une hausse des concentrations en ozone.

IV.3. Synthèse

La première partie de ce chapitre était consacrée à la description des données que nous utiliserons pour interpréter l'évolution des concentrations en PM₁₀ et de leur fraction carbonée. D'abord, nous avons décrit les caractéristiques météorologiques. Les températures sont très corrélées entre les deux sites, et inférieures à Chamonix de 4°C en moyenne par rapport à St Jean de Maurienne. Le vent est aussi plus faible en moyenne à Chamonix, et montre aux deux sites un maximum au printemps. Enfin, les précipitations sont plus importantes en Maurienne, et ne montrent pas de cycle saisonnier évident.

Ensuite, nous avons décrit l'évolution des concentrations en NO_x (NO et NO₂) et ozone. L'ozone, d'abord, est minimale en hiver, et maximale entre le printemps et l'été. Il semble peu évident que les valeurs journalières moyennes puissent être de bons indicateurs de l'activité photochimique, car les concentrations semblent très influencées par du transport. Nous avons vu, par contre, que NO et NO₂ étaient utilisables comme traceurs de l'influence des sources de combustion, avec un caractère très local et primaire pour NO et plus commun aux deux sites pour NO₂. Les deux espèces montrent un cycle saisonnier très marqué, et on observe aussi une variabilité inter annuelle pour les maxima hivernaux des deux espèces.

Enfin, nous avons mis en évidence le cycle hebdomadaire marqué du trafic PL par rapport au trafic VL, et ceci aux deux sites.

La deuxième partie de ce chapitre concernait la description de l'évolution des concentrations en PM₁₀ aux deux sites, notamment en utilisant les données ci-dessus. Il faut noter que nous n'avons pas tenté d'analyse statistique (de type ACP, par exemple) car les paramètres décrits ci-dessus ne sont pas des traceurs spécifiques de sources ou de processus particulier, et sont pratiquement tous interdépendants.

Les niveaux moyens de PM₁₀ durant le suivi continu sont plus élevés à Chamonix (26,5 µg/m³) qu'à St Jean de Maurienne (21,4 µg/m³). Les concentrations sont très variables d'un jour sur l'autre, et le coefficient de variabilité par rapport à la moyenne est fort, supérieure à 50% sur les deux sites. Les cycles saisonniers sont peu marqués, avec toutefois en moyenne saisonnière un maximum en hiver et des concentrations relativement stables le reste du temps, sur les deux sites. On note que les variations de niveaux PM₁₀ sont en grande partie guidées régionalement, l'amplitude de ces niveaux étant par contre une caractéristique locale. Les concentrations et cycles saisonniers sont typiques de centres urbains comme Bâle, Zurich et Londres, par exemple, bien que Chamonix, St Jean de Maurienne et leurs vallées

soient beaucoup moins peuplés et moins industrialisés que ces sites. Ceci illustre bien la spécificité des sites de fond de vallée encaissée, pour lesquels les émissions de particules localisées en fond de vallée peuvent s'y accumuler sous l'effet des inversions thermiques, pour atteindre des niveaux de concentration en PM_{10} typiques de grand centres urbains.

L'analyse des concentrations en PM_{10} en fonction du trafic montre que si l'on n'observe pas de lien entre nombre de VL ou PL avec les PM_{10} , on observe par contre un cycle hebdomadaire des PM_{10} relativement similaire à celui du nombre de PL. Sous certaines hypothèses, on peut estimer à environ 1/3 la masse de PM_{10} venant de la circulation des PL. Nous pouvons préciser avec plus de certitude que cette estimation est probablement une limite supérieure de la contribution de la source PL aux PM_{10} . Cette dernière estimation est liée quasi exclusivement à l'hypothèse que la formation d'espèces secondaires est faible sur nos sites. Cette hypothèse pourra être analysée dans le chapitre suivant grâce à l'étude de OC.

Cette information sur l'influence du trafic PL est extrêmement importante, et relativement surprenante, car on s'attendait à une influence probablement plus marquée à St Jean de Maurienne, et moins à Chamonix. De plus, il est probable que les 2/3 au moins des PM_{10} aient une autre origine que la source PL.

L'analyse des concentrations en PM_{10} en fonction des autres paramètres nous apporte des éléments supplémentaires. D'abord, les concentrations en PM_{10} sont en moyenne plus fortes aux plus basses températures et pour des conditions de vent faible, sur les deux sites. On note toutefois une différence assez significative, les plus fortes concentrations se rencontrent pour les vent les plus faibles (entre 0 et 1m/s) à Chamonix, contre des vents de 0,5 à 1,5 m/s à St Jean de Maurienne. Les précipitations, ensuite, semblent uniquement limiter les concentrations maximales. Enfin, on n'observe pas de corrélation directe avec NO et NO₂, mais un lien : les minima de PM_{10} observés augmentent avec les concentrations en NO, donnant une indication de l'influence minimale des source primaires locales.

Comme explicité, on pourrait émettre un grand nombre d'hypothèses pour expliquer toutes ces observations. La hausse des concentrations aux faibles températures pourrait être liée à la fois à une hausse de la fréquence des couches d'inversion dans la vallée, mais aussi à une augmentation de l'intensité des sources locales, de chauffage notamment. Aux plus fortes températures, on pourrait évoquer l'apport accru d'aérosol d'origine extérieure à la vallée, ou la formation d'aérosol secondaire... Afin d'apporter des éléments concrets permettant de discuter de ces différentes hypothèses, il faudrait d'une part pouvoir estimer l'influence respective de l'intensité des différentes sources, et d'autre part être capable de distinguer la part due à l'intensité totale des sources et la part due aux phénomènes dynamiques d'accumulation et de dispersion des aérosols. Notons que la partition des ces phénomènes est de toute évidence variable selon les saisons, et plus précisément en fonction de la température.

S'il est peu probable qu'une étude des propriétés chimiques de l'aérosol nous permette de distinguer les effets dynamiques d'accumulation des variations d'intensité totale des sources, l'étude de l'évolution de la fraction carbonée des PM_{10} nous permettra dans le chapitre suivant d'apporter un certain nombre de réponses, en particulier concernant l'influence respective des différentes sources.

CHAPITRE V.
ETUDE DE L'EVOLUTION ANNUELLE DES
CONCENTRATIONS EN EC ET OC

CHAPITRE V. ETUDE DE L'EVOLUTION ANNUELLE DES CONCENTRATIONS EN EC ET OC

Ce chapitre est dédié à l'étude des concentrations en EC et OC mesurées pendant la période du suivi continu dans les aérosols (PM_{10}) pendant la période du suivi continu à Chamonix et St Jean de Maurienne. Après une description des données, et une comparaison avec les données de la littérature dans le paragraphe V.1, une approche méthodique de l'évolution des concentrations en fonction des autres données disponibles nous permettra de mettre en avant un certain nombre d'informations concernant les sources et les processus de formation et de transformation. Nous examinons d'abord le lien entre les concentrations en EC et OC, le rapport EC/OC, et les contributions de EC et OC aux PM_{10} avec les paramètres météorologiques dans le paragraphe V.2, puis dans la partie V.3, avec les différents indicateurs de sources décrit dans le chapitre VI, auxquels s'ajoute le potassium soluble. Enfin, les principaux résultats sont synthétisés dans la partie V.4.

V.1. Caractéristiques générales des concentrations en EC et OC

L'objectif de cette partie est de décrire les caractéristiques globales des concentrations en EC et OC et de leurs évolutions aux deux sites, et d'effectuer une comparaison avec les données disponibles dans la littérature. Les 3 paragraphes de cette partie visent donc à décrire et comparer les concentrations observées sur nos sites avec celles données dans les études publiées dans la littérature, en terme de concentrations moyennes (paragraphe V.1.1), d'évolutions saisonnières (paragraphe V.1.2), et enfin, de valeur journalières (paragraphe V.1.3).

V.1.1. Caractéristiques générales des concentrations en OC et EC

Le nombre de données validées concernant la matière carbonée pour la période du suivi continu est de 763 pour 862 jours de campagne à Chamonix, et 788 pour 864 à St Jean de Maurienne. Elles représentent respectivement près de 89% et 91% de la période totale d'étude à Chamonix et St Jean de Maurienne (voir chapitre III). Les données non validées, autres les pannes de préleveur, sont celles pour lesquelles le temps de pompage n'était pas de 24 heures. Ces données manquantes sont aléatoirement réparties au cours de la période, ce qui rend l'échantillonnage non biaisé.

V.1.1.1. Statistiques générales

Le tableau V.1 montre les statistiques générales des concentrations en OC et EC à Chamonix et St Jean de Maurienne sur la période de mesure, ainsi que la fraction des PM₁₀ représentée par ces espèces.

Les concentrations en OC sont en moyenne plus fortes à Chamonix qu'à St Jean de Maurienne sur la période du SC (resp. 9.0 et 6.3 µg/m³). De même, les concentrations en EC sont en moyenne plus importantes sur le site de Chamonix et ceci de manière plus marquée que pour OC (1.9 µg/m³ à Chamonix contre 0.9 µg/m³ à St Jean de Maurienne). Une comparaison avec d'autres études est proposée dans le paragraphe suivant, en tenant compte de l'évolution saisonnière. On note cependant que la composante carbonée des PM₁₀ est très forte, la somme EC + OC représentant 46% et 37% des PM₁₀ resp. à Chamonix et St Jean de Maurienne, et ce sans appliquer de correction pour estimer la masse réelle de matière organique (cf partie I.2.2.3). La variabilité des valeurs des concentrations en OC et EC est relativement forte, en particulier pour EC, avec plus de 70% pour cette espèce. La variabilité de OC est sensiblement égale à celle des PM₁₀.

Site	EC (µg/m ³)	OC (µg/m ³)	EC/OC (%)	EC/PM ₁₀ (%)	OC/PM ₁₀ (%)
Chamonix	1,9 (76%)	9,0 (58%)	19,7 (33%)	7,7 (58%)	38,4 (47%)
St Jean de Maurienne	0,9 (70%)	6,3 (49 %)	14,6 (46%)	4,6 (53%)	32,8 (36%)

tableau V-15: Moyennes des concentrations en OC, EC et du rapport EC/OC, et des pourcentages des PM₁₀ représentés par ces espèces à Chamonix et St Jean de Maurienne sur l'ensemble du SC. Le coefficient de variation par rapport à la moyenne est donné entre parenthèses.

Le rapport EC/OC, valant environ respectivement 20 et 15% à Chamonix et St Jean de Maurienne est utilisé dans la suite de cette étude afin d'essayer de distinguer l'influence de différentes sources. On peut cependant noter qu'il est généralement plus élevé à Chamonix, ce qui montre très probablement des influences de différentes sources aux deux sites. De plus, les coefficients de variation par rapport à ces moyennes sont importants sur les deux sites. Ce point est extrêmement intéressant, car il démontre que si la variabilité dans le profil des sources de EC et OC (tracée par le rapport EC/OC) est moins grande que la variabilité des concentrations en EC et OC, elle existe tout de même et n'est pas négligeable. Les variations du rapport EC/OC indiquent donc une évolution de l'influence respective de sources ayant des signatures EC/OC différentes. Ceci implique que les concentrations en EC et OC sont guidées par des changements **i**) d'une part de l'intensité totale des sources et des processus dynamiques d'accumulation (variations de OC et EC), **ii**) d'autre part par des changements de l'intensité relative des sources (variations du rapport EC/OC). Ceci ne permet pas de quantifier les influences des deux types de phénomènes, mais indique clairement qu'ils ont des influences non négligeables l'un par rapport à l'autre. En particulier, l'identification des différentes

sources et la connaissance de leur évolution au cours de l'année sont des questions essentielles auxquelles nous essayerons de répondre dans la suite de ce travail.

V.1.1.2. Comparaison avec d'autres études

Si les mesures de concentrations chimiques des polluants réglementés (O_3 , SO_2 , PM_{10} , NO et NO_2) sont bien sûr très nombreuses en France, il n'en est pas de même des analyses de spéciation chimiques de PM_{10} . En particulier, et bien que constituants majoritaires de l'aérosol sur de nombreux types de sites, les résultats de mesures des espèces carbonées disponibles dans la littérature sont encore peu nombreux, particulièrement en France et en Europe, et celles existant pour un cycle annuel complet sont extrêmement rares. A notre connaissance, la majorité de ces études pour des sites européens proches des sources anthropiques est regroupée dans Putaud et al. (2004). Il existe cependant d'autres études intéressantes sur des périodes plus courtes. On se référera notamment à l'étude de Ruellan et Cachier (2001) pour caractériser un site extrêmement influencé par les émissions véhiculaires typiques du parc automobile Français.

Toute comparaison de ce type de données est de plus rendue difficile en raison des différences dans les méthodes de prélèvements (PM_{10} , $PM_{2,5}$, PM_1 , TSP...) et d'analyses (voir partie I.2.2.2). Le tableau I.6 (paragraphe I.2.4.1) présente cependant des valeurs qui permettent de situer les niveaux de concentrations obtenus lors de notre étude par rapport à d'autres sites européens. Pour plus de facilité, ce tableau est reproduit ci-dessous.

La comparaison des niveaux de PM_{10} moyens et de leurs cycles saisonniers nous ont permis de rapprocher sur cette base nos sites avec ceux de Bâle et Zurich (paragraphe IV.2.4), et dans une moindre mesure avec ceux de Melpitz, Ispra et Illmitz. On a vu (paragraphe I.2.2) que la technique d'analyse de EC pour le site de Illmitz (mesure optique) conduisait à des valeurs probablement surestimées par rapport à la technique que nous avons utilisée pour l'analyse de nos échantillons. Aussi, les concentrations en EC à Illmitz sont-elles très difficilement comparables aux nôtres, et nous n'en discuterons donc pas.

La concentration moyenne en EC relevée à Chamonix est comparable à celle rencontrée sur la plupart des zones urbaines et suburbaines. En accord avec les observations sur les niveaux moyens de PM_{10} , la concentration moyenne en EC à Chamonix est très semblable à celle mesurée à Bâle et Zurich, de même que la contribution de EC aux PM_{10} sur ces deux sites. On constate donc que les contributions des sources de EC ont en moyenne le même impact sur les niveaux de PM_{10} mesurés sur ces sites.

La concentration en OC est par contre bien supérieure à Chamonix que sur ces deux sites, avec $9 \mu g.m^{-3}$ contre 3,6 sur les deux sites urbains suisses. Une telle concentration est de l'ordre de celles constatées en bordure de rue passante. La contribution de OC aux PM_{10} , est elle aussi très forte (38%), et de tels niveaux ne se retrouvent pas sur les sites de proximité

d'une artère de circulation, sauf dans l'étude de Ruellan et Cachier (2001), ou ce rapport atteint 60%, en bordure de périphérique.

Site	période	EC ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	EC/PM ₁₀ (%)	OC ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	OC/PM ₁₀ (%)	Ref.
Ruraux						
K-puszt (Hongrie)	Juin-Sept 96	0,6	2,5	5,0	21,0	2
San Pietro (Vallée du Po –Italie)	Juin-Sept 96	1,0	2,5	6,2	16,0	2
Chaumont (Suisse)	Jan 98-Mar 99	0,6	5,5	1,2	11,5	1
Monagrega (Espagne)	Mar 99-Jul 00	0,6	3,7	1,6	9,3	1
Illmitz (Autriche)	Oct 99-Oct 00	2,0	8,3	3,9	16,1	1
Sub-urbain						
Gif sur Yvette (France)	84-87	2,2	nd	7,5	nd	3
Waasmunster (Belgique)	Jul 94-Nov 95	1,5	3,8	nd	nd	1
Melpitz 96-99 (Autriche)	1996-1999	1,3	5,3	nd	nd	1
Ispra (Italie)	Fev 00-Dec 00	1,5	5,1	5,8	19,7	1
Urbain						
Paris (France)	84-87	4,6	nd	16,4	nd	3
Zurich (Suisse)	Jan 98-Mar 99	2,1	8,5	3,6	14,6	1
Bale (Suisse)	Jan 98-Mar 99	2,0	7,6	3,6	13,8	1
Gand (Belgique)	93-94, 99	2,0	5,0	nd	nd	1
Bologne (Italie)	Jan 00- Dec 00	3,0	6,9	6,6	15,0	1
Marseille (France)	Juin-Juillet 01	1,2	3,4	4,9	13,8	1
Proximité d'une artère de circulation						
Barcelone (Espagne)	Jun 99-Jun 00	3,1	5,9	8,8	16,7	1
Berne (Suisse)	Jan 98-Mar 99	5,7	14,1	6,5	16,1	1
Vienne (Autriche)	Oct 99-Oct 00	10,7	19,6	7,6	13,9	1
Paris (France)	Août-Oct. 1997	13,6	23	34,6	60,0	4

tableau I.6: Concentrations atmosphériques de EC et OC et contributions massiques aux PM₁₀ en Europe; 1 : d'après Putaud et al., 2004 et références incluses; 2 : Zappoli et al., 1999; 3 : Brémond et al., 1989; 4 : Ruellan et Cachier, 2001.

La concentration moyenne en OC mesurée à St Jean de Maurienne est très comparable à la plupart des concentrations rapportées pour des centres urbains ou sites semi-urbains. Comme pour le site de Chamonix, la contribution de OC aux PM₁₀ est très forte. La concentration moyenne en EC mesurée à St Jean de Maurienne est quant à elle plutôt comparable aux sites ruraux, de même que la contribution de EC aux PM₁₀, plutôt de l'ordre de celles rencontrées en zones rurales et sub-urbaines.

On observe donc une relative spécificité de nos sites. Les niveaux moyens de EC et de PM₁₀ mesurés à Chamonix sont typiques d'un centre urbain et très comparables à ceux de Bâle et Zurich, alors que les concentrations en OC sont bien plus fortes que sur ces derniers sites. On constate un phénomène assez similaire à St Jean de Maurienne, à savoir des concentrations en OC relativement fortes par rapport aux concentrations en EC, quoique les niveaux de concentrations en EC et OC soient très proches de ceux mesurés à San Pietro. On observe surtout une contribution moyenne de OC aux PM₁₀ extrêmement forte (32,8%), indiquant que ce phénomène n'est pas propre au site de Chamonix, même s'il est légèrement plus faible en amplitude à St Jean de Maurienne.

V.1.1.3. Validité des comparaisons de jeux de données différents

Après la rapide comparaison précédente entre les différentes valeurs moyennes de concentrations, et avant d'essayer d'interpréter les points communs et les différences entre sites, il faut s'interroger sur la valeur de ces comparaisons. Nous avons déjà écarté la possibilité de comparer les mesures entre nos sites et celui de Illmitz, les techniques de détermination de EC montrant trop d'écart. La question qui vient, pour la comparaison avec les autres sites, est : étant donné les fortes incertitudes concernant les mesures de matière carbonée dans l'aérosol (voir paragraphe I.2.2), dans quelle mesure les comparaisons que nous venons de faire sont-elles significatives ? Les deux principales incertitudes sont les artéfacts de prélèvements, ayant une influence significative sur les mesures de OC, et la séparation de EC et OC lors de l'analyse, ayant une influence plus marquée sur EC.

Rappelons que plusieurs paramètres influent sur les artéfacts de prélèvement, avec en premier lieu le pas de temps des prélèvements et la vitesse de l'air échantillonné par rapport au filtre (Face Velocity, notée FV, voir partie I.2.2.1.1). Notons que la plupart des prélèvements de l'étude de Putaud et al. (2004) ont été réalisés sur filtres avec des débits plus élevés que ceux de notre étude, et des FV plus élevées que les nôtres (env. 40 cm.s⁻¹ contre 21 pour notre étude). C'est entre autres le cas des prélèvements à Bâle et Zurich. Le pas de temps d'échantillonnage (24h) est par contre identique au nôtre (Röösli et al., 2001). La différence de FV laisse à penser qu'il faudrait augmenter d'environ 20% les valeurs de OC sur ces sites pour pouvoir les comparer avec les résultats acquis lors de notre étude (Turpin et al., 2000). On constate que ceci ne remet pas en cause les différences établies entre ces sites et les nôtres en ce qui concerne OC.

La comparaison avec le site de Bologne est par contre plus contestable. Les prélèvements y ont été effectués par impacteur Berner 6 étages (Putaud et al., 2004). Nous n'avons pas de données, à notre connaissance, permettant d'estimer les possibles différences entre des prélèvements avec ce type d'impacteur et un prélèvement sur filtre total. Nous savons en revanche que les prélèvements par impacteur en cascade bas débit 13 étages (impacteur MOUDI) souffrent de grandes différences, à la fois sur la mesure de TC, de OC et de EC (Ten brink et al., 2004) avec les mesures sur filtres totaux. Il faut donc être très prudent

quant à la comparaison des résultats obtenus à Bologne et les nôtres.

L'incertitude liée à l'analyse de EC et OC implique généralement une déviation plus forte sur la mesure de EC que sur celle de OC (voir paragraphe I.2.2.2.2). EC a été mesuré à Bâle et Zurich par une analyse sans correction de pyrolyse. Les niveaux de EC mesurés sur ces sites auront donc tendance à être surestimés par rapport à une analyse par la méthode employée dans notre étude. Toutefois, cette surestimation est faible pour les échantillons de type urbain (Schmid et al. 2001). On en conclura que la différence entre les concentrations et contributions de OC aux PM_{10} sur le site de Chamonix et les sites urbains suisses de Bâle et Zurich, qui ne se retrouve pas dans la comparaison des concentrations en EC, ne peut pas être attribuée uniquement à une différence artificielle due aux techniques d'analyses utilisées. Malgré cela, il est impossible de quantifier vraiment les différences. Nous constatons toutefois deux particularités du site de Chamonix, valables aussi, mais dans une moindre mesure, à St Jean de Maurienne, qui sont d'une part une très forte contribution de la matière carbonée aux PM_{10} , et d'autre part un rapport OC/EC moyen relativement élevé, par rapport aux sites de Bâle et Zurich.

En ce qui concerne les concentrations mesurées par Ruellan et Cachier (2001) en bordure de périphérie à Paris, elles sont utilisées ici comme référence pour une influence prépondérante du trafic. La séparation entre EC et OC pour les échantillons de cette étude est réalisée sans correction de pyrolyse, mais le type d'échantillons (urbains) et les fortes concentrations vont dans le sens d'une faible différence avec le type d'analyse effectuée dans notre étude. Il est par contre difficile d'estimer l'influence du type de prélèvement, à bas débit, et du court pas de temps de prélèvement (entre 30mn et 3h), combinés à de très fortes concentrations. Ceci a probablement une influence sur l'artéfact positif de prélèvement de OC. Nous conserverons cependant les résultats de cette étude comme représentatifs d'un site extrêmement influencé par le trafic automobile.

Le rapport OC/EC, plus sensible que les concentrations en EC et OC notamment aux problèmes analytiques, est en moyenne de 2,5 sur le site parisien, 4,7 à Chamonix et 7,0 à St Jean de Maurienne. Une surestimation de EC sur le site parisien par rapport à la méthode utilisée dans notre étude conduirait à une réduction de l'écart constaté. Ceci dit, il faudrait diminuer de 40% les concentrations en EC mesurées sur le site parisien pour combler l'écart entre les rapports EC/OC qui y sont mesurés et ceux obtenus pour le site de Chamonix. Cette valeur de 40% n'est pas compatible avec les différences constatées dans l'étude de Schmid et al. (2001), et donc la différence entre les ratios ne peut pas s'expliquer uniquement par un biais analytique mais reflète donc aussi une différence réelle.

V.1.1.4. Hypothèses concernant les différences constatées

Ainsi, les fortes contributions de OC aux PM_{10} sur nos deux sites peuvent à priori s'expliquer assez simplement par le fait que les sources de matière carbonée y sont très importantes, et notamment sur le site de Chamonix où elles semblent comparables à celles

mesurées à proximité d'artères de circulation. La contribution de EC ne suit par contre pas le même schéma, et ses concentrations absolues et contributions aux PM_{10} sont plutôt typiques de centres urbains pour Chamonix et sub-urbains à ruraux pour St Jean de Maurienne. Les sources de matière carbonée et/ou processus amenant aux concentrations discutées ci-dessus sont donc sensiblement différentes par exemple à Chamonix par rapport aux sites de Bâle et Zurich. L'hypothèse que les fortes contributions de OC aux PM_{10} pourraient marquer l'influence forte et prépondérante de la source véhiculaire comme source principale de OC sur nos deux sites, comme dans l'étude de Ruellan et Cachier (2001), est semble-t-il démentie par les trop faibles concentrations en EC que nous avons mesurées. On peut envisager plusieurs explications à cette observation, parmi lesquelles :

- i) Le parc automobile dans les vallées est beaucoup moins catalysé que le parc automobile parisien, d'où des émissions ayant un rapport OC/EC plus élevé sur ce site (voir paragraphe I.2.5.2),
- ii) Il existe une influence locale forte des combustions de biomasse ou de charbon (ou d'une autre source) fortement émettrices de OC (voir paragraphe I.2.5.2),
- iii) La formation de OC secondaire est très importante dans la vallées par rapport aux autres sites mentionnés,
- iv) Les faibles températures rencontrées sur nos sites favorisent la condensation de composés organiques semi-volatils (COSV).

Ces hypothèses ne sont pas exclusives, et d'autres sont probablement possibles. Nous tenterons dans la suite de ce travail de déterminer quelle(s) hypothèse(s) peuvent expliquer nos observations. Toutefois, nous pouvons d'ores et déjà écarter la première d'entre elles, car il n'y a pas de raisons objectives pour que le parc automobile dans les vallées alpines entre 2001 et 2003 soit moins catalysé que celui du périphérique parisien en 1997.

V.1.2. Evolution saisonnière des concentrations en EC et OC

La figure V.1 montre l'évolution des concentrations moyennes saisonnières de OC et EC, pour lesquelles les valeurs de chaque saison de l'ensemble de la période du suivi ont été moyennées. L'évolution des concentrations en OC et EC suit un cycle saisonnier très similaire sur les deux sites. A Chamonix, le cycle saisonnier est très marqué, avec des valeurs de OC et EC en hiver de 14,0 et 3,8 $\mu g/m^3$ resp., contre 6,3 et 1,1 $\mu g/m^3$ en été. A Saint Jean de Maurienne, ce cycle est légèrement moins marqué, avec des maxima de OC et EC en hiver (8,7 et 1,6 $\mu g/m^3$) et des minima au printemps pour OC (5,2 $\mu g/m^3$) et en été pour EC (0,7 $\mu g/m^3$). On constate aussi que les concentrations moyennes saisonnières sont systématiquement plus fortes à Chamonix qu'à St Jean de Maurienne, et ceci pour OC et EC. On note aussi que les pourcentages de variations sont plus faibles en été qu'en hiver.

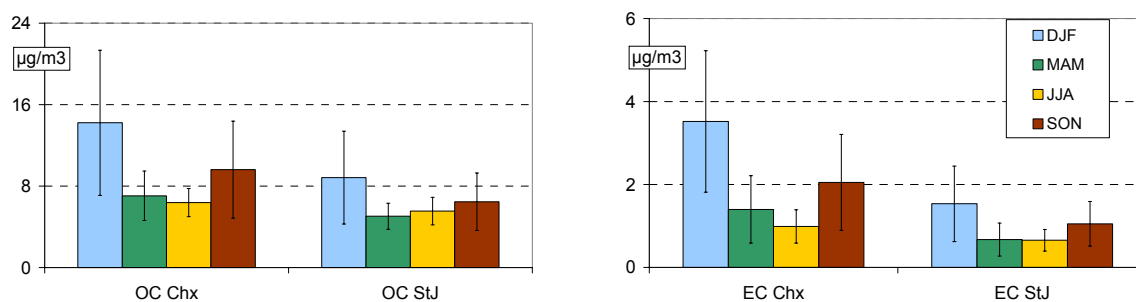


figure V-1: Moyennes saisonnières de OC et EC à Chamonix et St Jean de Maurienne. Les barres représentent l'écart type à la moyenne.

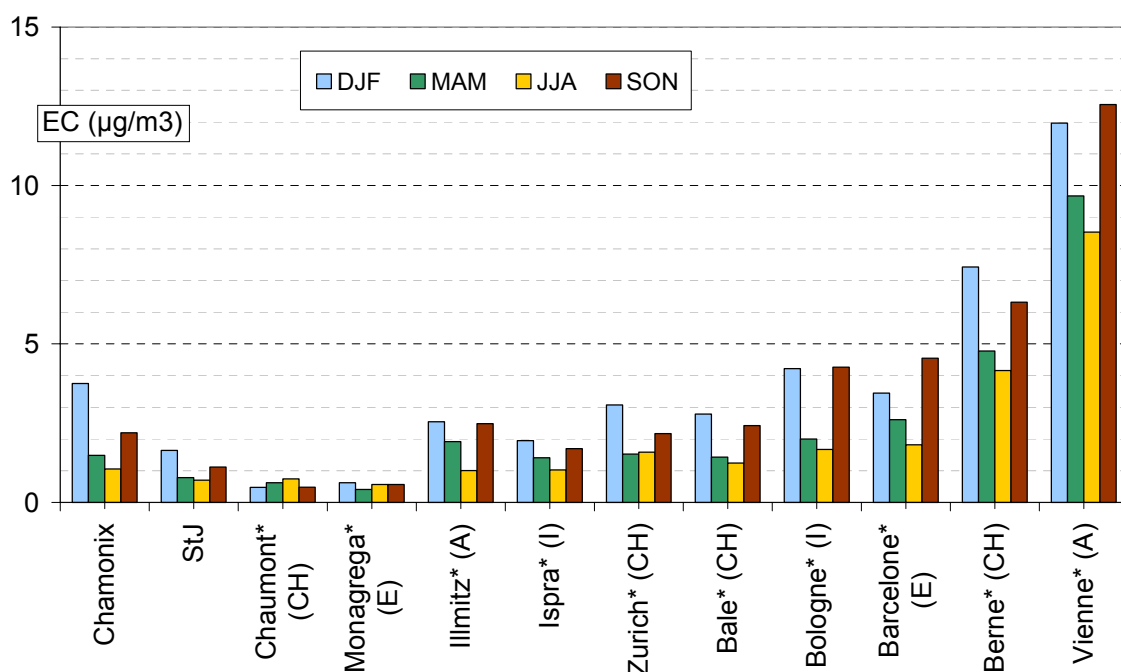


figure V-2: Cycles saisonniers des concentrations atmosphériques de OC dans les PM10 à Chamonix, St Jean de Maurienne, et sur différents sites européens (* : d'après Putaud et al. 2004).

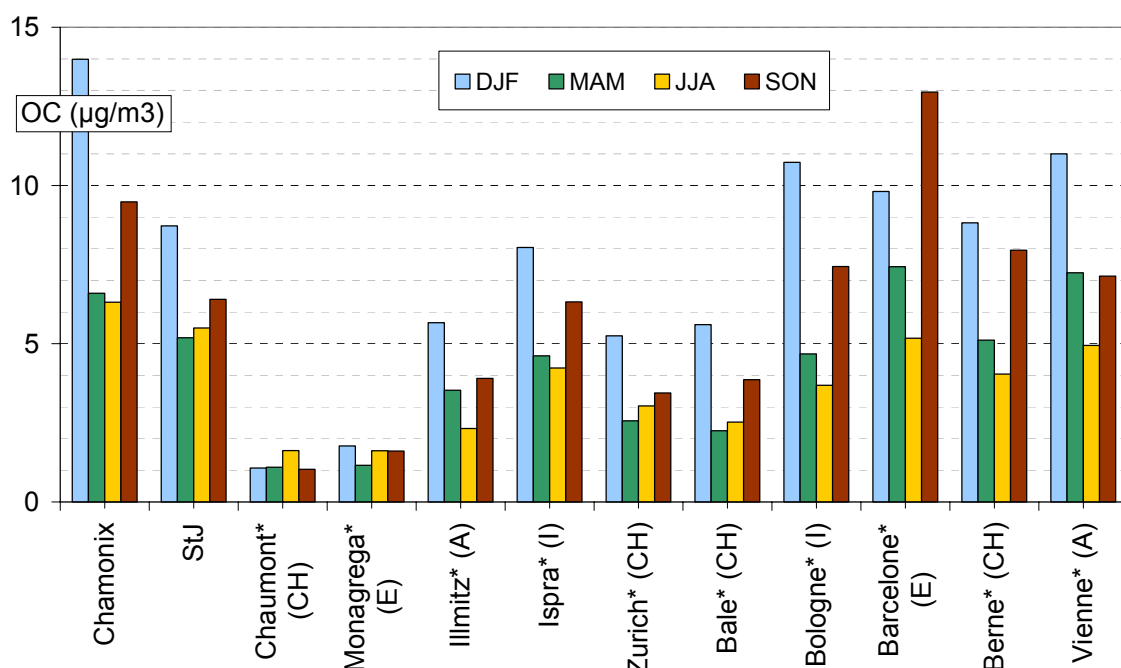


figure V-3: Cycles saisonniers des concentrations atmosphériques de EC dans les PM10 sur différents sites européens (* : d'après Putaud et al. 2004).

Les figures V.2 et V.3 montrent les variations moyennes saisonnières de EC et OC sur nos deux sites et sur les sites européens regroupés dans Putaud et al. (2004). Les observations faites dans le paragraphe précédent (IV.1.1.3), tant pour les niveaux de concentrations que pour la validité des comparaisons, restent valables à l'échelle saisonnière. En ce qui concerne les concentrations en EC, les différences été-hiver semblent accrues sur le site de Chamonix par rapport aux sites urbains et sub-urbains où les concentrations sont comparables. Ceci est valable, mais dans une moindre mesure à St Jean de Maurienne. Les concentrations moyennes saisonnières en OC sur nos sites montrent aussi un cycle annuel comparable à ceux observés sur les sites urbains et sub-urbains, avec un maximum prononcé en hiver, un minimum au printemps et en été, et des valeurs intermédiaires en automne. Toutefois, les concentrations en OC sont très fortes, en particulier sur le site de Chamonix, par rapport aux autres sites européens urbains et sub-urbains. Ceci rejoint encore les observations faites dans le paragraphe précédent.

Ce découpage en saisons est relativement simpliste. Il permet de dégager les grandes tendances des évolutions annuelles des concentrations, schématiquement entre des conditions hivernales favorables à l'accumulation de polluants primaires, et les conditions estivales, propices à la formation de polluants secondaires. Il constitue aussi une base intéressante et pratique dans le cadre de la comparaison de deux sites. Il permet notamment de souligner de fortes spécificités de nos deux sites, à savoir la très forte proportion de OC mesurée dans les PM₁₀ et les cycles saisonniers très marqués entre le maximum hivernal et le minimum au printemps-été. Il ne permet cependant pas d'approcher plus précisément les processus à l'origine des concentrations mesurées. Une approche en fonction des valeurs journalières est

nécessaire pour tenter de distinguer plus finement le rôle des différents processus, comme l'influence des sources ou des conditions de dynamique atmosphérique.

V.1.3. Evolutions journalières des concentrations en EC, OC et du rapport EC/OC

V.1.3.1. Evolutions journalières des concentrations en EC et OC

Les figures V.4 et V.5 montrent les variations journalières de OC et EC mesurées à Chamonix et St Jean de Maurienne. Les comparaisons des évolutions de ces valeurs en fonction de celles de paramètres météorologiques et de divers traceurs sont effectuées dans les parties suivantes.

On retrouve sur ces graphiques le cycle saisonnier marqué mis en évidence dans la partie précédente, sur les deux sites et pour les deux espèces. Les valeurs minimales de OC, de l'ordre de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sont observées sur une large période couvrant les mois d'avril à septembre. En hiver, la variabilité des mesures et les concentrations augmentent, et celles-ci peuvent atteindre respectivement 38 et $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à Chamonix et St Jean de Maurienne. Les concentrations en EC suivent le même schéma sur les deux sites, avec des concentrations faibles, de l'ordre de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pendant les mois les plus chauds, augmentant les mois d'hiver jusqu'à environ 8 et $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à Chamonix et St Jean de Maurienne respectivement. Les fortes concentrations hivernales par rapport au reste de l'année peuvent très probablement s'expliquer par l'augmentation des émissions (notamment celles dues au chauffage domestique et aux départs à froid des véhicules), par l'augmentation de la fréquence des couches d'inversion en liaison avec des températures plus basses, ainsi que par des processus de condensation des COSV (Composés Organiques Semi Volatils) aux basses températures.

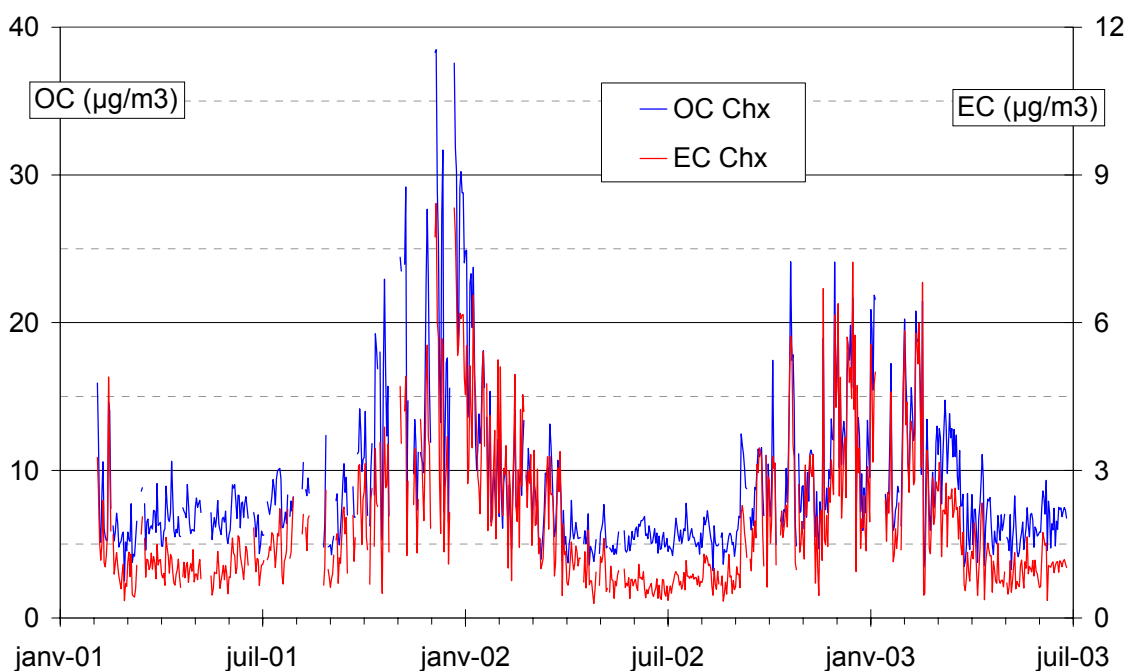


figure V-4: Evolution des concentrations journalières de OC et EC à Chamonix.

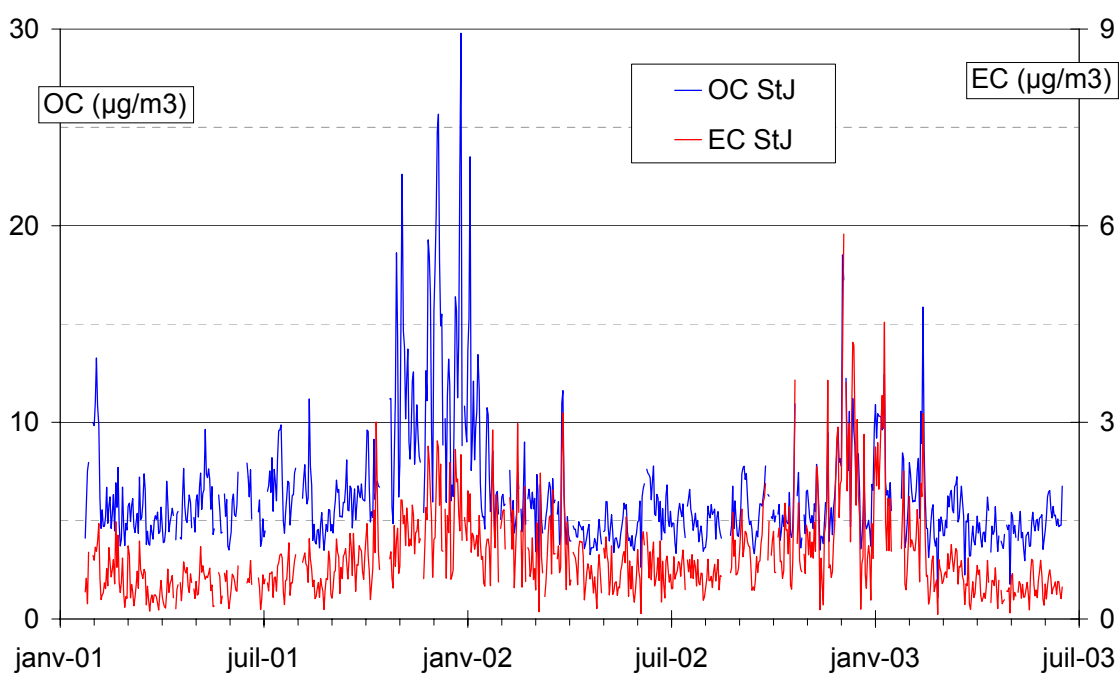


figure V-5: Evolution des concentrations journalières de OC et EC à St Jean de Maurienne.

Il apparaît clairement que les concentrations, particulièrement en OC, se comportent de manière significativement différente durant les hivers 2002 et 2003 (l'échantillonnage ayant commencé mi Février 2001, il n'est pas possible de tirer de conclusion pour l'hiver 2001). En effet, sur les deux sites, nous notons des concentrations en OC bien plus fortes pendant l'hiver 2002 que pendant l'hiver 2003. Cette tendance nette à déjà été observée sur les

concentrations en PM_{10} et aussi en oxydes d'azote (voir chapitre IV). On peut dès lors se demander si ces variations sont imputables uniquement à une variabilité des conditions d'accumulation des polluants ou si des changements de sources sont associés à cette différence entre les deux hivers.

L'étude du rapport EC/OC (figure V.6), très lié au type de source (paragraphe I.2.5.2), peut nous fournir des indications pour répondre à cette question. On note tout d'abord une grande variabilité de ce rapport d'un jour sur l'autre, mais moins grande que la variabilité des concentrations en OC et EC (voir figures ci-dessus). Ceci a été discuté dans le paragraphe V.1.1. Les valeurs du rapport EC/OC montrent un cycle saisonnier bien marqué, avec des valeurs maximales en hiver, sur les deux sites (entre 20 et 40%), et des minima sur les périodes plus chaudes, entre 5 et 20%. Ceci indique clairement une évolution saisonnière de l'intensité relative des différentes sources de matière carbonée dans l'aérosol.

Le rapport est généralement plus fort à Chamonix qu'à St Jean de Maurienne, et l'on note que le cycle saisonnier de ce rapport n'est pas en phase avec ceux de EC et OC visibles sur les figures V.4 et V.5. En particulier, les deux périodes où le rapport EC/OC est en moyenne le plus élevé ne correspondent pas aux périodes de pics de OC et EC, ni dans les dates, ni dans les variations d'intensités inter-annuelles. L'évolution des sources n'est donc pas en phase avec l'évolution des niveaux de concentrations en EC et OC. Il semble donc que l'évolution des niveaux de concentrations est probablement plus liée aux conditions dynamiques d'accumulation des aérosols qu'à l'évolution de l'intensité des différentes sources.

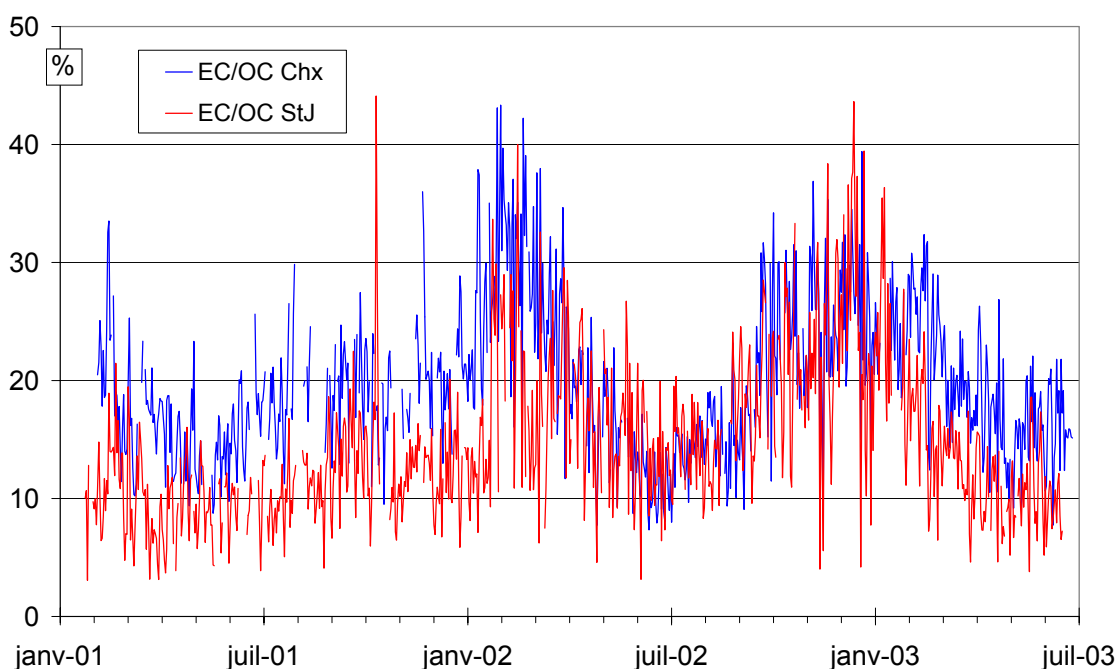


figure V-6: Evolution journalière du rapport EC/OC à Chamonix et St Jean de Maurienne.

L'étude des variations de concentrations et du rapport EC/OC en fonction des paramètres météorologiques (paragraphe V.2) et des indicateurs de sources (paragraphe V.3)

décrits dans le chapitre précédent nous permettra de mieux comprendre et interpréter ces observations.

V.1.3.2. Co-évolution de EC et OC

La figure V.7 présente les corrélations entre OC et EC sur chaque site de mesure. La corrélation est forte pour le site de Chamonix ($R^2 = 0,83$), et nettement plus faible pour St Jean de Maurienne ($R^2 = 0,41$). On note aussi que la pente de la régression à Saint Jean est significativement différente et plus faible que celle de Chamonix. Ainsi, la forte corrélation constatée à Chamonix semble indiquer une certaine homogénéité dans le temps des sources de matière carbonée sur ce site. Il apparaît toutefois un certain fléchissement des concentrations en EC pour les plus fortes concentrations en OC (c.à.d supérieures à $25 \mu\text{g.m}^{-3}$). Ce fléchissement pourrait indiquer une évolution des sources pour ces valeurs de OC les plus fortes.

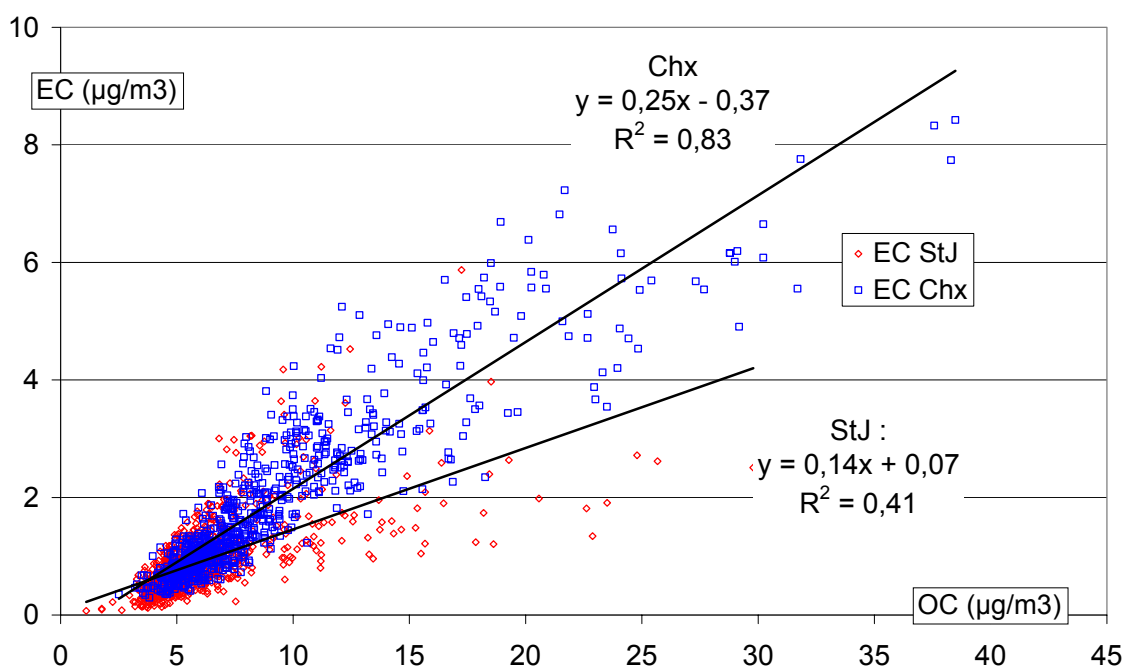


figure V-7: Corrélation entre EC et OC sur les sites de Chamonix et St Jean de Maurienne.

La pente observée en Maurienne est plus faible, indiquant un plus grand éloignement des sources de matière carbonée (ie, un aérosol moins primaire) qu'à Chamonix et/ou des sources de profils différents. La corrélation, moins bonne qu'à Chamonix, indique une plus grande variabilité de l'influence des sources dans le temps. Ceci est tout à fait compatible avec un éloignement plus grand des sources pour le site de St Jean de Maurienne par rapport à Chamonix, et aussi en accord avec les observations plus générales sur les PM_{10} (voir paragraphe IV.2.4). Les ordonnées à l'origine sont faibles, indiquant probablement un faible impact de sources de OC ne produisant pas de EC.

V.2. Impact des paramètres météorologiques sur les concentrations en EC et OC

Ces fortes variations saisonnières sont la marque d'une influence importante de la température, avec comme mentionné, des changements potentiels de sources, de dynamique et de processus. Notre base de données permet de considérer directement les températures comme variable explicative. Nous pourrions ensuite considérer la dispersion et l'abatement par les précipitations.

V.2.1. Relation avec les températures

V.2.1.1. EC et OC

Les figures V.8 et V.9 présentent les variations de concentrations de EC et OC en fonction des températures, pour Chamonix et St Jean de Maurienne. Ces figures montrent, pour les deux sites et les deux espèces, la très nette augmentation des concentrations moyennes en EC et OC avec la décroissance des températures. On retrouve donc pour ces espèces le comportement décrit pour les PM_{10} , et on peut invoquer les mêmes causes à ces augmentations de concentrations (accumulation des polluants sous couches d'inversion, sources additionnelles, condensation d'espèces semi volatiles, ..). Toutefois, ces seules observations ne permettent pas de dégager les influences respectives de ces différents phénomènes durant les périodes froides.

Ces figures mettent de plus en avant une légère augmentation de la concentration moyenne en OC à St Jean de Maurienne (sans augmentation parallèle de EC) pour la gamme de température la plus élevée, ce phénomène n'étant pas particulièrement mis en évidence à Chamonix. Une augmentation de l'influence de la source secondaire de OC paraît une hypothèse pouvant expliquer cette observation. Une estimation de la fraction de masse de OC secondaire est discutée dans le chapitre suivant.

A Chamonix, les concentrations journalières maximales de EC et OC sont atteintes pour les températures les plus basses, inférieures à $-5^{\circ}C$. A St Jean de Maurienne, la situation est légèrement différente, notamment pour les concentrations en EC : si les concentrations moyennes en EC sont maximales pour la gamme de température la plus faible, les valeurs journalières maximales de EC ($> 3 \mu g/m^3$) sont atteintes entre 0 et $10^{\circ}C$. Il semble que ceci soit dû à un phénomène de transport, comme explicité dans le paragraphe suivant.

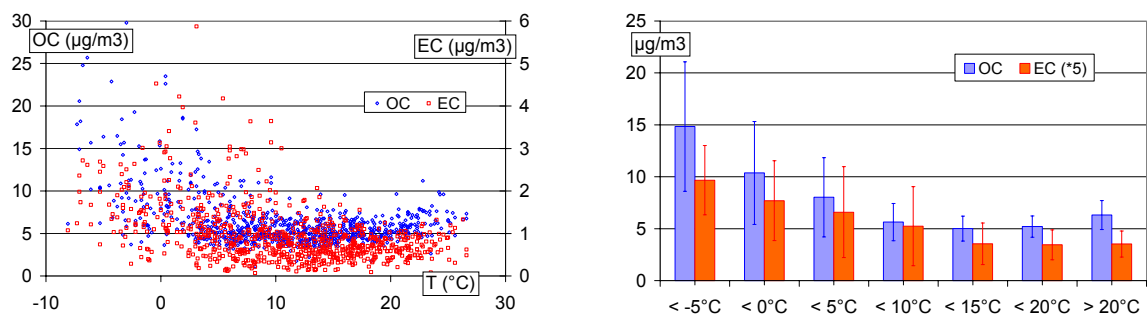


figure V-8: Concentrations en EC et OC mesurées à St Jean de Maurienne en fonction de la température.

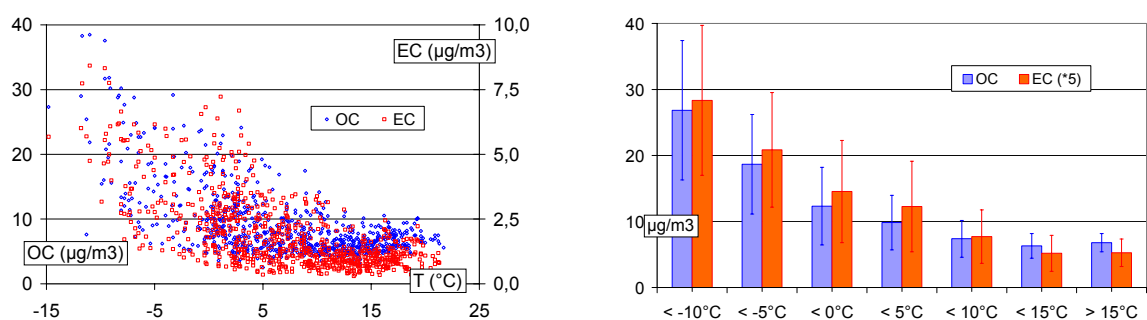


figure V-9: Concentrations en EC et OC mesurées à Chamonix en fonction de la température.

V.2.1.2. Rapport EC/OC

L'évolution du rapport EC/OC (figure V.10), sur les deux sites apporte des éléments de réflexion supplémentaires. En effet, et à la différence des concentrations totales en EC et OC, ce rapport nous permet de nous affranchir en grande partie des aspects liés à l'importance de l'accumulation pour ne s'intéresser qu'aux profils de sources. Ce rapport montre, sur les deux sites et malgré la dispersion des points, un maximum pour des températures moyennes, et une décroissance vers les hautes et les basses températures.

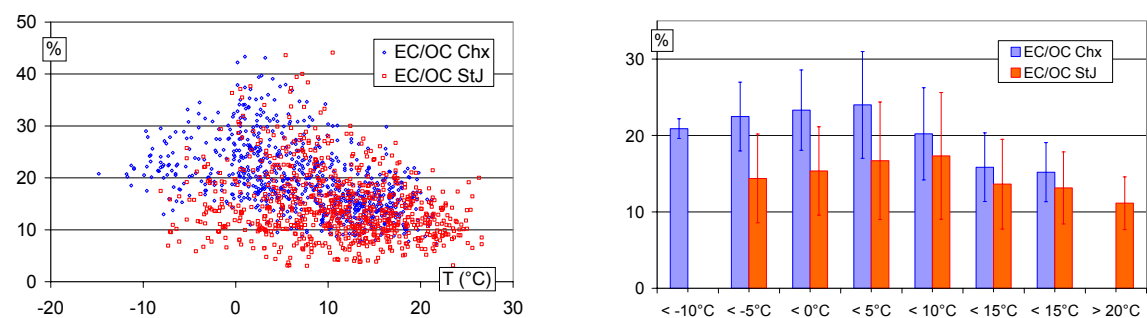


figure V-10: Rapport EC/OC mesurées à Chamonix et St Jean de Maurienne en fonction de la température.

Différences entre sites:

L'écart type à la moyenne du rapport EC/OC pour chaque gamme de température est généralement relativement plus faible à Chamonix qu'à St Jean de Maurienne, témoignant d'une population relativement plus homogène (vis à vis des émissions et/ou des processus) sur ce premier site. La courbe de St Jean se situe à des valeurs systématiquement plus faibles, sans qu'on puisse déterminer si cela résulte d'un aérosol plus âgé (en accord avec nos hypothèses sur la proximité respective des sources aux deux sites) ou d'un profil d'émission différent entre les deux vallées. On note aussi que le maximum du rapport moyen EC/OC n'apparaît pas pour la même gamme de température aux deux sites. Cette différence est à priori difficile à expliquer, même si l'on peut remarquer qu'elle est du même ordre de grandeur que l'écart moyen de température annuelle entre les deux sites (environ 5°C de plus à St Jean de Maurienne).

Vers les fortes températures :

Le rapport EC/OC a tendance à diminuer à Chamonix, comme à St Jean de Maurienne, quand les températures augmentent. Une hypothèse est que l'augmentation des brises de pentes avec la hausse des températures limite l'influence des sources locales (EC/OC élevé) et augmente l'influence de sources plus lointaines en amenant des aérosols probablement plus typiques de sites ruraux (EC/OC plutôt faible). Il est bien sûr aussi possible que l'on assiste à une augmentation de la production d'OC secondaire avec la hausse des températures. Il est enfin aussi possible que certaines pratiques agricoles et/ou particulières de brûlage de prairies et de déchets organiques en été soient à l'origine de cette évolution (rapport OC/EC à l'émission élevé). Ceci sera discuté dans la suite de ce travail.

Vers les faibles températures :

Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer la tendance à la baisse du rapport EC/OC quand les températures diminuent. Une première hypothèse est un possible impact de la condensation des espèces semi volatiles, favorisée avec la baisse des températures. Cette hypothèse est évoquée par Van Dingenen et al. (2004), et est en accord avec certaines études théoriques (voir paragraphe I.2.3.2.3). Il nous est cependant difficile de tester cette hypothèse avec les données dont nous disposons.

Une seconde hypothèse (non exclusive de la première) pourrait être un changement dans les sources de matière carbonée, avec une importance croissante de l'impact des sources ayant un rapport OC/EC à l'émission suffisamment élevé, à partir de températures d'environ 5 à 10°C en Maurienne et de 0 à 5°C à Chamonix. Cette tendance n'est pas compatible avec une influence de plus en plus forte de la source véhiculaire proche. En effet, celle ci conduirait à une augmentation, ou au moins une stagnation, de ce rapport avec la baisse des températures.

Une autre possibilité est l'augmentation des émissions par les combustions de bois, dont les émissions de matière carbonée sont caractérisées par un rapport OC/EC élevé (entre 20 et 40, voir paragraphe I.2.5.2), pour laquelle une augmentation avec la baisse des températures est tout à fait plausible. Nous pouvons tenter d'estimer, à partir de quelques hypothèses simplistes, la quantité de bois qu'il faudrait brûler dans les environs de Chamonix pour expliquer les observations sur ce site. Ce calcul à pour seul but de nous montrer si l'hypothèse d'une influence croissante des combustions de bois est réaliste ou non.

Gamme de température	0 à 5°C	-15 à -10°C
OC (µg/m³)	10	27
EC (µg/m³)	2,5	5,7
OC/EC	4,0	4,7

tableau V-16: Caractéristiques moyennes des concentrations en EC et OC à Chamonix au maximum du rapport EC/OC et à son minimum aux plus faibles températures.

La quantité de OC dans la gamme des faibles températures en "excès" par rapport à la quantité de OC dans la gamme 0 à 5°C peut être calculée en considérant une source "constante" avec un rapport caractéristique $(OC/EC)_{cte}$ de 4, et une source supplémentaire de OC dans la gamme des basses températures, amenant OC_{supp} .

$$\text{Alors, } OC_{supp} \text{ s'écrit : } OC_{supp} = OC_{-10 \text{ à } -15^\circ C} - (OC/EC)_{cte} \times EC_{-10 \text{ à } -15^\circ C}$$

Nous obtenons par ce calcul simple une quantité de 5 µg/m³ de OC_{supp} . Afin de faire un calcul minimal, considérons que le bois brûlé ait un facteur d'émission f_{OC} de 3000 mg_{OC}/kg_{bois} (correspondant à du chêne, voir paragraphe I.2.3.2.1), et Chamonix comme une boîte de 1km de cotés et 100m de haut (ie, en situation d'inversion moyenne). La quantité Q de bois qu'il faudrait alors brûler pour expliquer nos observations s'écrit :

$$Q = (V_{boite} \times OC_{supp}) / f_{OC}$$

Ce calcul conduit à une quantité d'environ 150kg de bois. Pour ce calcul d'ordre de grandeur, nous n'avons pas tenu compte du fait que la couche d'inversion évoluait au cours de la journée, ni de la quantité de EC émise par la combustion du bois, ni que les concentrations ne sont probablement pas homogènes dans la "boîte". Ceci dit, nous avons choisi un bois dont le facteur d'émission est parmi les plus faibles (voir paragraphe I.2.5.2). De plus, la quantité de EC émise par la combustion du bois est faible, et sa prise en compte n'aurait qu'une faible incidence sur le résultat.

Ainsi, on montre qu'il suffirait de brûler une quantité de bois supplémentaire de l'ordre de 150kg entre les jours où la température est comprise entre 0 et 5°C et les jours où la

température est comprise entre -15 et -10°C pour expliquer l'évolution observée du rapport OC/EC à Chamonix. On pourrait faire le même calcul à St Jean de Maurienne, et obtenir un résultat du même ordre de grandeur. Cette quantité de bois ne paraît absolument pas aberrante et ce calcul rend tout à fait plausible la thèse d'une influence croissante et importante des feux de bois aux plus basses températures sur nos sites. Cette hypothèse sera rediscutée ci-dessous, en utilisant notamment les concentrations en potassium soluble.

V.2.1.3. Contributions de EC et OC aux PM₁₀

De la même manière que le rapport EC/OC, les contributions de EC et OC aux PM₁₀ en fonction de la température montrent des maxima aux gammes de températures moyennes des sites (voir figure V.11). Nous observons donc une diminution de ces contributions aux PM₁₀ malgré la hausse des concentrations absolues en EC et OC décrite au dessus vers les gammes de température les plus basses. Par rapport au ratio EC/OC, le maxima des contributions de EC et OC aux PM₁₀ est décalé vers les basses températures à Chamonix. Ce phénomène de décalage n'est pas observé à St Jean de Maurienne. On peut avancer plusieurs hypothèses pour expliquer ces différents points.

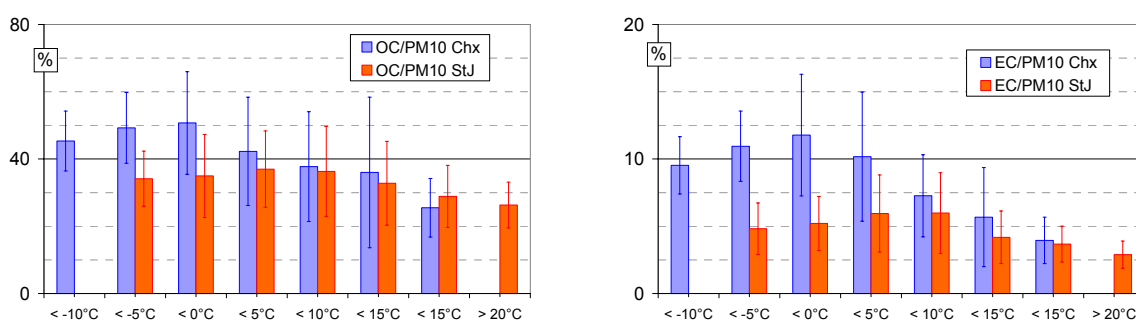


figure V-11: Contributions de OC et EC aux PM₁₀ à Chamonix et St Jean de Maurienne en fonction de la température.

On notera tout d'abord que la baisse des contributions de EC et OC aux PM₁₀ vers les plus hautes températures serait en accord avec la présence d'un aérosol de plus en plus âgé, c'est à dire ayant des caractéristiques se rapprochant d'un aérosol typique de sites ruraux ou naturels. Un contribution de combustions de biomasse de type déchets organiques ou prairie est aussi envisageable (voir paragraphe I.1.3).

Ensuite, il peut exister un biais systématique sur les mesures de PM₁₀. Nous avons vu dans la partie IV.2.1 que les TEOM auraient plutôt tendance à donner des résultats sous-estimés, cet artéfact augmentant avec la baisse des températures. Ainsi, si ce biais peut participer à la décroissance des contributions de EC et OC aux PM₁₀ pour les fortes températures, il devrait en revanche avoir tendance à minimiser une baisse réelle de ces contributions pour les plus basses températures.

Cette baisse des contributions vers les faibles températures pourrait par contre s'expliquer entre autres par une importance accrue des émissions par les feux de bois, dont le

facteur de conversion OC/OM est bien plus important que pour les émissions par les énergies fossiles (voir paragraphe I.2.5.2). La baisse de la contribution de OC aux PM_{10} masquerait alors l'augmentation de la contribution de OM aux PM_{10} .

Il est cependant difficile de vérifier la validité de ces hypothèses et d'aller plus loin sans considérer les autres composantes chimiques des PM_{10} . En effet, les variations observées pourraient aussi s'expliquer tout simplement par des évolutions avec la température de la fraction inorganique contenue dans les aérosols. Cette approche, qui nous apportera en définitive plus de renseignements sur les caractéristiques de OC, est réalisée dans le chapitre suivant.

V.2.2. Relation avec la force du vent

La figure V.12 montre la relation entre la vitesse du vent et les concentrations des espèces carbonées. A Chamonix, les concentrations en EC et OC montrent une grande dispersion. Les valeurs minimales ne montrent pas de tendance avec l'accroissement de la force du vent. Les valeurs maximales diminuent quant à elles de manière très nette avec l'augmentation de la vitesse moyenne du vent. Ainsi, les maxima de concentration sont atteints pour les conditions de vent les plus faibles, c'est à dire en atmosphère très stable. Des apports de particules extérieurs à la vallée sont donc à exclure lors de ces maxima du fait des conditions de transport défavorables. Les maxima de EC et OC sont donc produits localement. Cette observation confirme les hypothèses faites précédemment sur l'importance des sources de proximité. L'effet dispersif du vent sur la matière carbonée produite localement est mis en évidence par la décroissance commune de OC et EC avec l'augmentation des vitesses de vent, cet effet dispersif étant donc prépondérant par rapport à de possibles apports. Ces deux espèces suivent le comportement général des PM_{10} (cf partie A de ce chapitre) pour les vents faibles.

On notera finalement qu'à Chamonix, si un vent moyen faible est une condition nécessaire pour observer des maxima de OC et EC, ce n'est pas une condition suffisante, et l'on observe de très faibles valeurs de EC et OC pour des vents faibles. Par contre, l'augmentation des vents limite les maxima de EC et OC, mettant en évidence le rôle dispersif du vent dans cette vallée en ce qui concerne ces espèces.

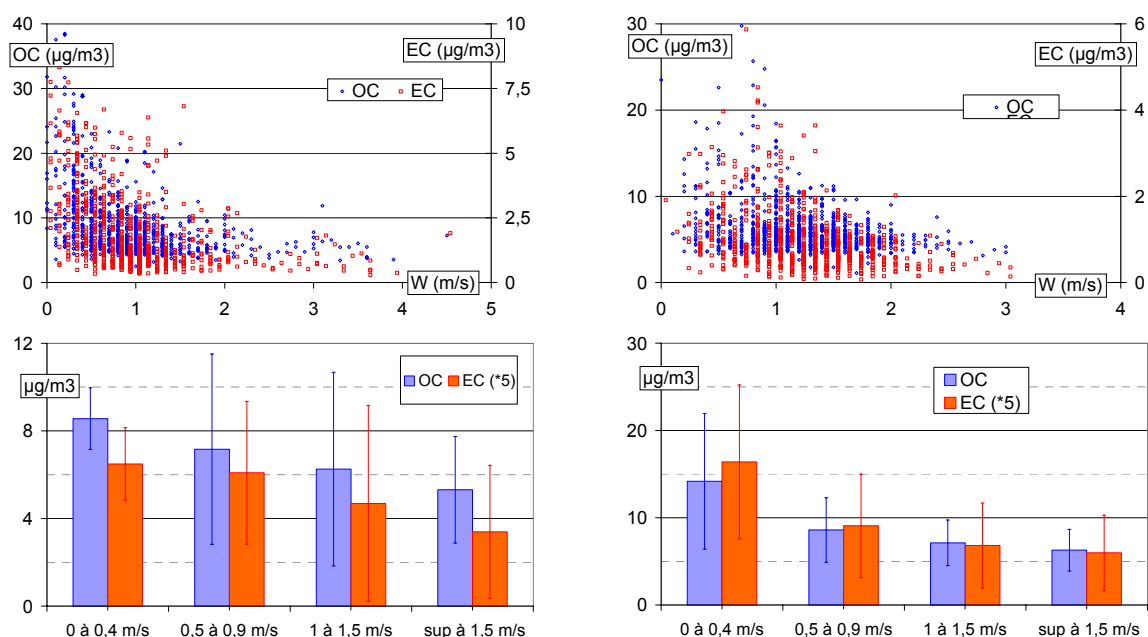


figure V-12 : Concentrations en EC et OC mesurées à Chamonix (à gauche) et St Jean de Maurienne (à droite) en fonction de la force du vent.

La situation est sensiblement différente à St Jean de Maurienne. L'enveloppe contenant les valeurs de EC et OC en fonction du vent croissant voit sa limite supérieure augmenter avant de diminuer pour les vents supérieurs à 1 m/s. Les valeurs minimale ne varient par contre que très peu avec la force du vent (comme à Chamonix). Les maxima de concentration sont ainsi observés pour des vitesses moyennes de vent comprises entre 0,5 et 1 m/s. Il semble donc que ces maxima soient atteints grâce à des apports de matière carbonée produite moins localement qu'à Chamonix. Cette observation confirme de nouveau les conclusions des sections précédentes. On notera (sans proposer d'hypothèse explicative) que ce comportement pour les vents faibles est légèrement différent de celui des PM_{10} , dont les concentrations sont maximales pour les vents les plus faibles (comme à Chamonix).

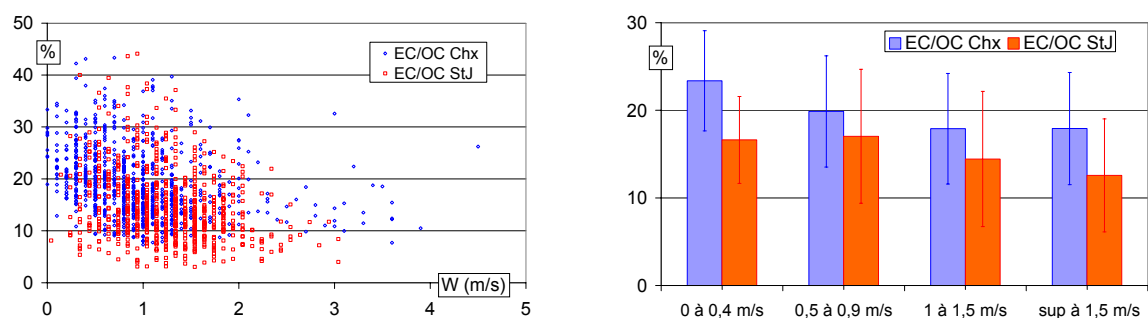


figure V-13: Rapports EC/OC mesurés à Chamonix et St Jean de Maurienne en fonction de la force du vent.

Le rapport EC/OC en fonction du vent est représenté sur la figure V.13. La dispersion des points est très importante entre 0 et 2 m/s, sur les deux sites, même si on constate une tendance à la baisse quand le vent augmente. Ceci confirme que l'information apportée par la

relation entre concentrations et force du vent est sensiblement différente de celle apportée par la relation entre concentrations et températures. En effet, la dispersion et surtout la faible évolution des valeurs de EC/OC en fonction du vent, par rapport à celle observée en fonction de la température, montrent que l'information sur les sources apportée ici est faible. Ainsi, on met en valeur le rôle dispersif du vent, quelque soit la source, alors que l'étude des concentrations en fonction de la température mêle des informations à la fois sur la dispersion/accumulation, et sur les sources.

Les contributions de EC et OC aux PM_{10} vont dans le sens de cette remarque, dans la mesure où l'on voit une nette augmentation des contributions de EC et OC aux PM_{10} pour la gamme de vents les plus faibles à Chamonix (figure V.14). Cette tendance est moins nette à St Jean de Maurienne. On observe donc l'influence accrue des sources locales de EC et OC sur les PM_{10} à Chamonix pour les vents les plus faibles.

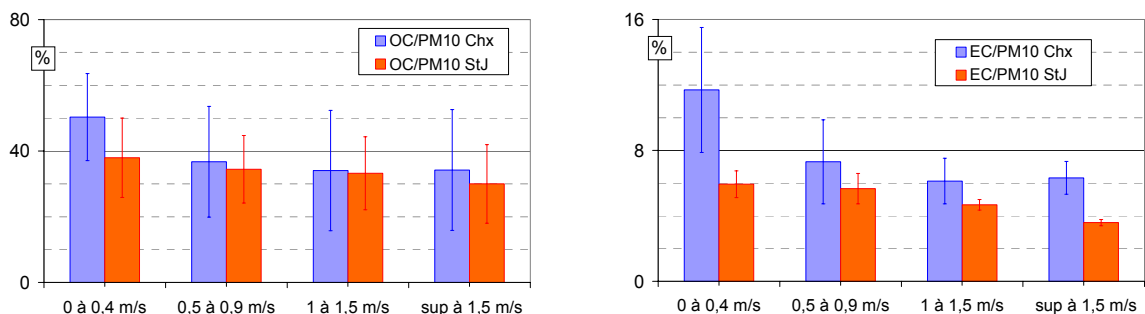


figure V-14: Contribution de OC et EC aux PM_{10} à Chamonix et St Jean de Maurienne en fonction de la force du vent.

V.2.3. Relation avec la pluviométrie

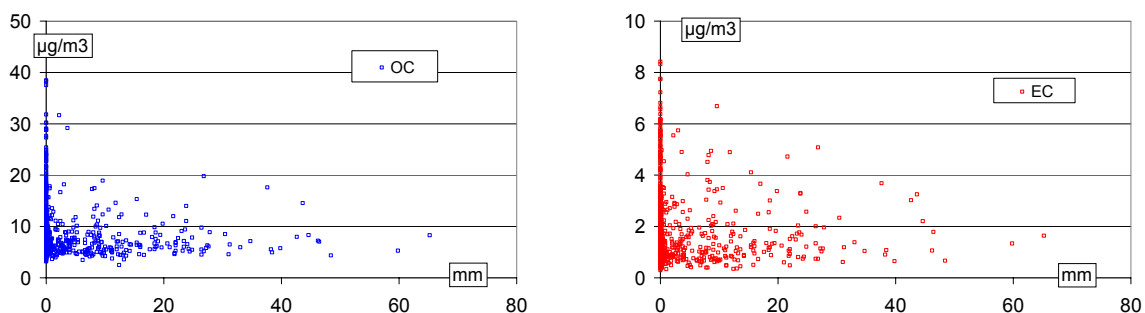


figure V-15: Concentrations en EC et OC mesurées à Chamonix en fonction de la pluviométrie.

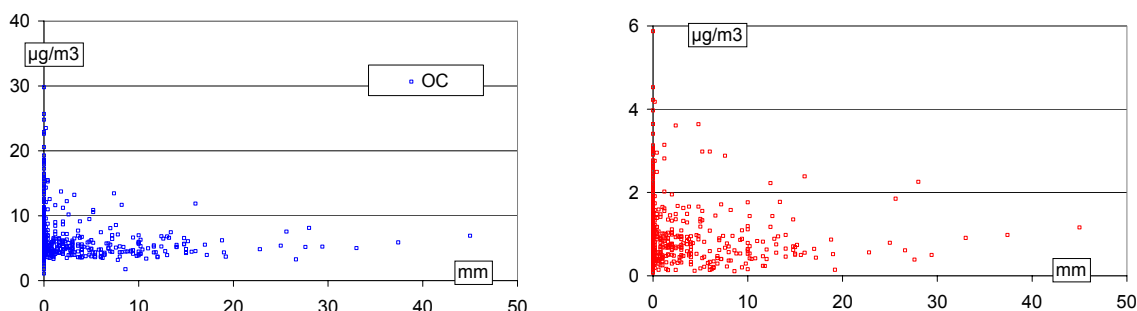


figure V-16: Concentrations en EC et OC mesurées à St Jean de Maurienne en fonction de la pluviométrie.

Les concentrations en OC à Chamonix et St Jean de Maurienne en fonction de la pluviosité sont présentées sur les figures V.15 et V.16. On observe que les concentrations maximales sont obtenues lors des journées où les précipitations sont nulles à très faibles. Le comportement de EC est identique, et proche de celui des PM_{10} (voir chapitre IV). Ceci met en valeur d'une part le lessivage de l'atmosphère en cas de précipitations, et confirme d'autre part le fait que des conditions dépressionnaires, amenant des précipitations et des vents conséquents, ne sont pas les conditions les plus favorables à l'accumulation des polluants.

V.3 Etude des sources de EC et OC

Dans la continuité de la partie V.2 précédente, nous allons dans cette partie tester successivement la relation entre les concentrations en EC et OC avec des indicateurs de sources décrits dans le chapitre IV : NO et NO_2 (paragraphe V.3.1), O_3 (paragraphe V.3.2) et le trafic (paragraphe V.3.3). La source de combustion de biomasse ayant largement été évoquée comme une hypothèse pouvant expliquer plusieurs de nos observations, nous nous intéresserons dans le paragraphe V.3.4 aux concentrations en potassium soluble, dans le but de les utiliser comme traceur de cette source.

V.3.1. Evolution des concentrations en EC et OC en fonction de NO, NO_2

Le caractère très local des émissions tracées par les concentrations en NO et plus "régional" de production de NO_2 est discuté dans la partie IV.1.2.2. Les figures V.17 et V.18 présentent les corrélations de EC et OC avec NO et NO_2 , pour les deux sites.

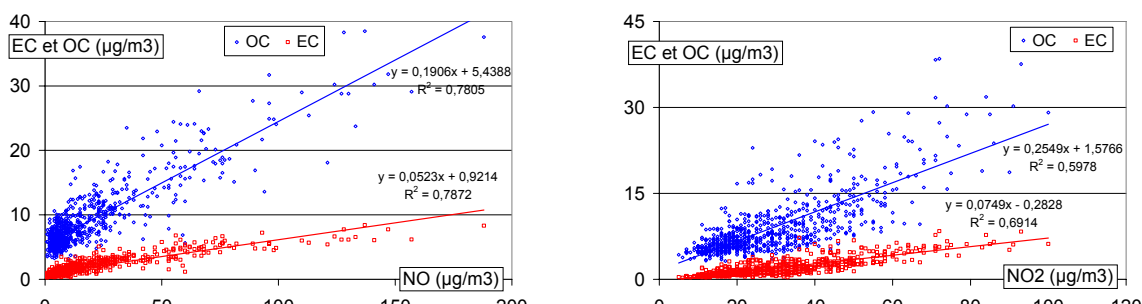


figure V-17: Concentrations en EC et OC mesurées à Chamonix en fonction de la concentration moyenne en NO et NO₂.

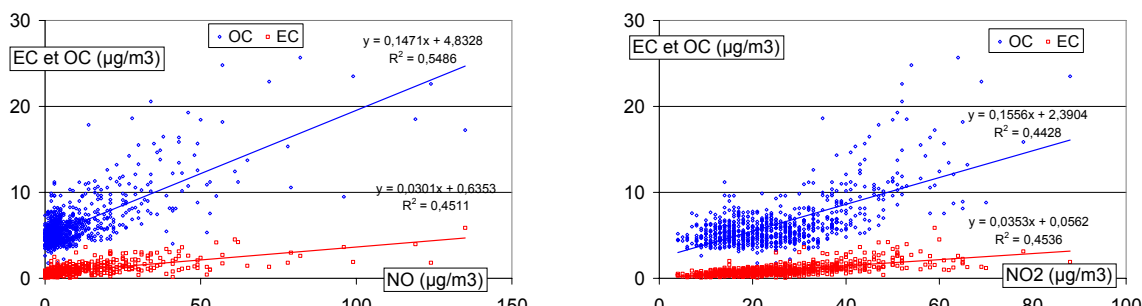


figure V-18: Concentrations en EC et OC mesurées à St Jean de Maurienne en fonction de la concentration moyenne en NO et NO₂.

On note une excellente corrélation entre EC et NO ($r^2 = 0,88$) à Chamonix, sensiblement égale à celle entre EC et NO₂ ($r^2 = 0,86$). Ceci souligne encore une fois le caractère prédominant des sources de proximité pour EC à Chamonix tout au long de l'année. La corrélation sur ce site entre OC et NO ($r^2 = 0,83$), ainsi que celle entre OC et NO₂ ($r^2 = 0,80$), apporte la même information pour les sources de OC. On peut ainsi relier directement les concentrations de OC aux sources de combustion. A notre connaissance, ce type de corrélation sur des moyennes journalières n'existe pas dans la littérature.

A St Jean de Maurienne, on observe une moins bonne corrélation entre EC et NO₂ ($r^2 = 0,47$), et encore moins bonne entre EC et NO ($r^2 = 0,38$). Le même comportement est observé pour OC ($r^2 = 0,58$ avec NO, $r^2 = 0,64$ avec NO₂). Là encore, l'influence de sources plus éloignées et/ou plus fluctuantes est donc visible pour ce site, même si les parts respectives de EC et OC produites à proximité ou transportées depuis des sources plus éloignées sont difficilement quantifiables.

Si les corrélations directes entre EC-OC et NO-NO₂ permettent d'établir l'influence très forte des sources de combustion, notamment à Chamonix, on peut essayer d'aller plus loin, en s'intéressant au rapport EC/OC en fonction des oxydes d'azote. Les figures V.19 et V.20 montrent les valeurs des ratios EC/OC en fonction de NO et NO₂ à chaque site.

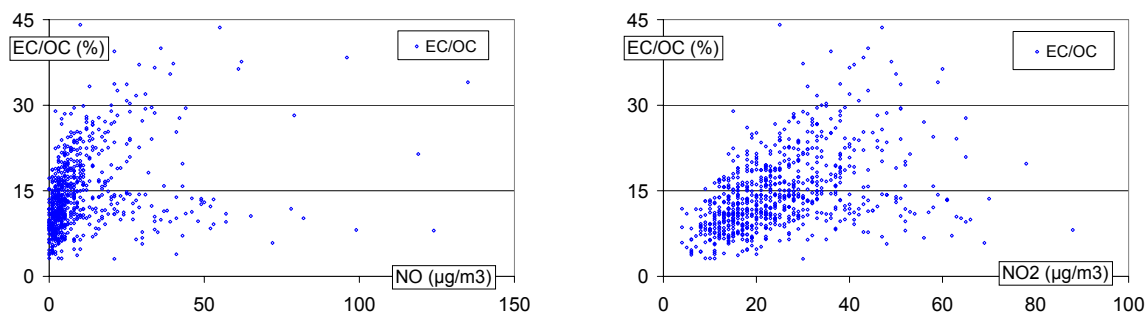


figure V-19: Rapport EC/OC à Chamonix en fonction de la concentration moyenne en NO et NO₂.

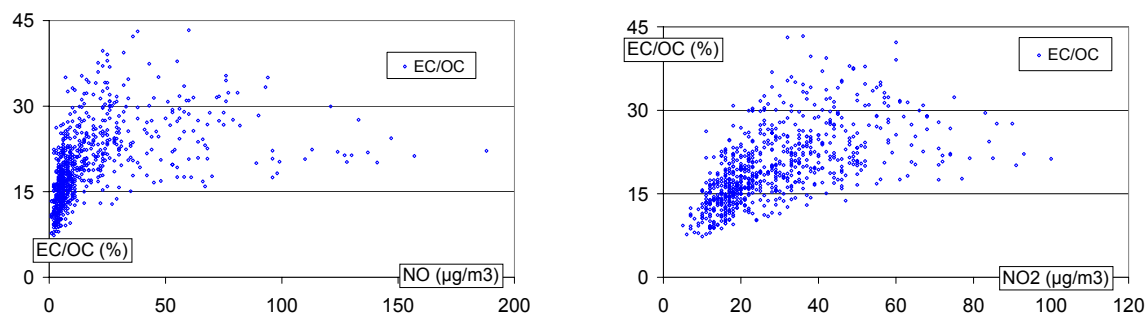


figure V-20: Rapport EC/OC à St Jean de Maurienne en fonction de la concentration moyenne en NO et NO₂.

A Chamonix, le nuage de points qui représente EC/OC en fonction de NO semble se diviser en deux tendances lorsque NO augmente. Toutefois, nous n'avons pas trouvé de paramètre permettant de distinguer réellement ces deux tendances. Il n'y a donc pas de relation triviale entre EC/OC et NO à Chamonix. A St Jean de Maurienne, la situation est différente et l'on peut faire plusieurs remarques. D'une part, les valeurs de EC/OC inférieures à 15% ne sont obtenues que pour les faibles valeurs de NO (exactement, pour des valeurs de NO inférieures à 50 µg/m³, et pour la plupart des points, pour des valeurs inférieures à 15 µg/m³). L'aérosol observé quand NO est faible possède la signature EC/OC d'un aérosol rencontré sur des sites ruraux, ou influencé par les combustions de bois et branchages. L'hypothèse la plus probable pour expliquer cette observation semble tout de même être la présence d'un aérosol âgé, possiblement influencé par une fraction organique secondaire importante. D'autre part, on observe une certaine dispersion des points pour les valeurs plus grandes de NO, mais des valeurs de EC/OC toujours supérieures à 15%. L'influence d'une source secondaire de OC semble donc moins forte dans ces cas favorables à l'accumulation de NO. La décroissance des maxima des rapports avec les concentrations en NO les plus fortes (et notamment supérieures à 100 µg/m³) est en accord avec l'influence grandissante des feux de biomasse (feux de cheminées, par exemple) dans ces cas.

Il existe une relation plus forte entre le rapport EC/OC et NO₂, et ceci aux deux sites. Malgré la grande dispersion des points, on observe que les valeurs de EC/OC sont contenues dans une enveloppe conique. Les valeurs maximales du rapport augmentent avec NO₂ aux deux sites, les valeurs minimales aussi, et de manière plus marquée à St Jean de Maurienne.

Toutefois, pour les valeurs les plus fortes de NO_2 , les maxima des rapports diminuent à nouveau, sur les deux sites. Globalement, les valeurs du rapport EC/OC en fonction de NO_2 ont donc en moyenne d'abord tendance à augmenter, puis sensiblement diminuer pour les valeurs les plus fortes de NO_2 . Ceci est en accord avec des hypothèses déjà émises : les conditions favorables à l'accumulation de NO_2 , sur les deux sites, favorisent l'accumulation de EC et OC émis par des sources proches de combustion d'énergie fossile, EC/OC étant caractéristique de ce genre de source. Vers les plus fortes concentrations en NO_2 , là encore, la diminution du rapport moyen est en accord avec un apport par des sources de combustion de bois.

V.3.2. Evolution des concentrations en EC et OC en fonction de l'ozone

L'ozone est souvent utilisé comme traceur de l'activité photochimique. On peut cependant émettre quelques réserves sur le fait qu'il soit un bon indicateur de l'activité photochimique sur nos sites, et donc éventuellement de la production photochimique de production d'aérosol organique secondaire (voir paragraphe IV.1.2.1). En particulier, on peut se demander si l'ozone est un meilleur indicateur que la température. L'idée dans ce paragraphe est de vérifier si les variations de OC et EC en fonction de l'ozone nous apportent tout de même une information au moins cohérente sur une possible production de OC secondaire.

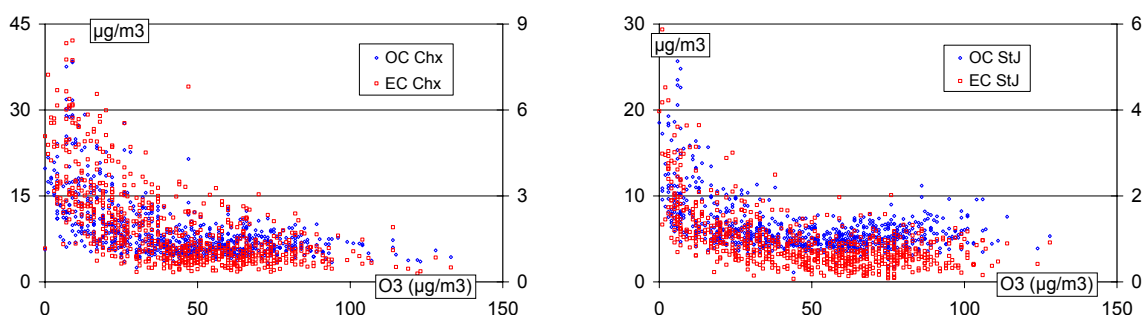


figure V-21: Concentrations en EC et OC à Chamonix et St Jean de Maurienne en fonction de la concentration moyenne en O_3 .

On ne constate pas, sur la figure V.21, de remontée importante des concentrations de OC avec la hausse de O_3 . En particulier on ne constate pas de différence de comportement entre OC et EC en fonction de l'ozone à Chamonix, qui correspondrait à une production secondaire "visible". En Maurienne, on observe un légère tendance à la hausse de OC avec les concentrations en ozone les plus fortes, phénomène que l'on observe pas pour EC. Si cela indique une évolution des sources de OC et EC avec les plus fortes concentrations d'ozone, cela ne prouve pas qu'il s'agisse de formation de OC secondaire, mais pourrait en constituer une indication. Toutefois, cette remontée est faible, et la production d'OC secondaire ne dépasserait pas sur nos sites quelques $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Une estimation de OC secondaire est discutée dans le chapitre suivant, à partir d'une méthode décrite dans la partie I.2.5.

V.3.3. Evolution des concentrations en EC et OC en fonction du trafic

Le but de ce paragraphe est de vérifier si le cycle hebdomadaire du trafic poids-lourds se retrouve dans les variations de concentrations en EC et OC. Comme dans le paragraphe IV.2.7.2, la figure V.22 représente la différence relative entre les concentrations moyennes en EC et OC observées le dimanche et la moyenne du lundi au vendredi inclus. Là encore, et afin de s'affranchir en partie des conditions liées aux grandes variations saisonnières d'accumulation, d'émission, etc., ces moyennes sont effectuées par saison. Sur ces mêmes graphes apparaissent les évolutions du nombre de PL, de VL, et des concentrations en PM₁₀, NO et NO₂, déjà discutées dans le paragraphe IV.2.6.

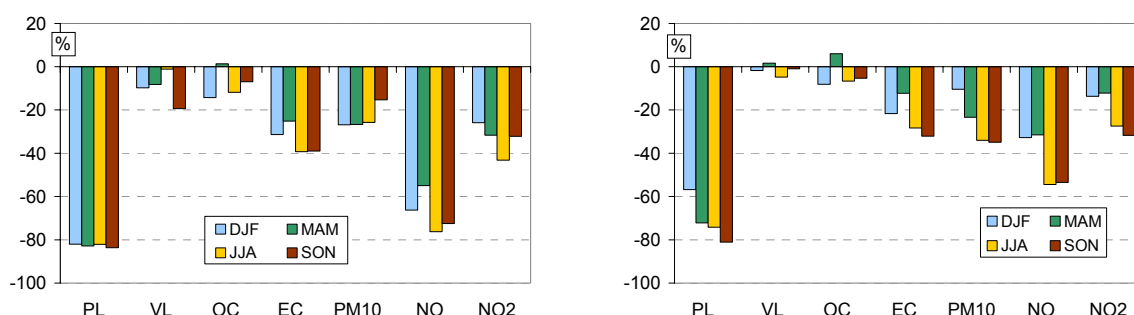


figure V-22: Différence relative (par saison) entre les moyennes des valeurs relevées le dimanche et celles relevées les jours de semaine (lundi au vendredi) à Chamonix (figure de gauche) et St Jean de Maurienne (figure de droite), pour les valeurs de PL, VL, EC, OC, PM₁₀, NO et NO₂.

On constate sur les deux sites une baisse importante des concentrations en EC le dimanche par rapport à la moyenne des jours de la semaine, entre -30 et -40% à Chamonix, et entre -15 et -30% à St Jean de Maurienne. Elle est directement imputable à une baisse des émissions de EC par les sources de combustion. Les concentrations en OC, par contre, ne marquent pas de baisses importantes le dimanche, avec des variations allant de +5% à St Jean de Maurienne au printemps à -15% à Chamonix en hiver. Ces valeurs ne sortent pas clairement de la variabilité naturelle décrite dans le paragraphe IV.2.7.2. Les sources de OC ne sont donc pas, ou en tout cas beaucoup moins, soumises à cette baisse des émissions.

Cette évolution des sources amène donc le dimanche à des concentrations beaucoup plus faibles en EC, et peu de variations pour OC. Ceci entraîne d'abord, et confirme, que la source de matière carbonée n'est pas "unique" dans les vallées, et qu'à partir de nos observations, nous pouvons au moins distinguer :

- i) une source (ou un ensemble de sources) ayant un rapport EC/OC élevé, montrant un cycle hebdomadaire important (émissions plus faibles le dimanche) pour expliquer le cycle de EC,
- ii) une source (ou un ensemble de sources) ayant un rapport EC/OC probablement plus faible et ne montrant pas de cycle hebdomadaire, pour expliquer les concentrations en OC.

La première source pourrait donc être en première approximation la source PL, la seconde serait alors la somme des sources VL, des combustions de biomasse et autres modes de chauffage, et de la production d'aérosols organiques secondaires.

V.3.4. Evolution des concentrations en EC et OC en fonction de K^+

Le potassium a de multiples sources, notamment marines et terrigènes. Il a aussi été détecté dans des feux de biomasses (Andreae et al., 1988; Echalar et al., 1995 et références incluses), puis utilisé comme traceur des cas de feux de biomasse dans un certain nombre d'environnements naturels ou ruraux comme par exemple en Afrique (Ruellan et al., 1999), Amazonie (Allen et Miguel, 1995), au Brésil (Ferek et al., 1998), ou encore au Groenland dans les enregistrements glacio-chimiques (Savarino et Legrand, 1998).

Watson et al. (2001) ont montré, dans le cas d'une étude de profils de différentes sources de $PM_{2,5}$ (émissions véhiculaires, combustions de biomasses, matière crustale et combustions de charbons) au Colorado (USA), que le potassium soluble, aussi noté K^+ dans la suite de ce travail, est un bon traceur de la source de combustion de biomasse en zone influencée par les émissions anthropiques, et qu'il est très peu émis par les combustions d'énergie fossile. Il est donc aussi souvent utilisé comme traceur des émissions de particules par ce type de feux (Novakov et al., 2000; Salam et al., 2003; Duan et al., 2004). Nous avons fait plusieurs fois l'hypothèse de l'influence de cette source sur nos sites pour expliquer nos observations, nous allons tenter d'utiliser les concentrations de potassium soluble mesurées par Chromatographie Ionique (voir chapitre III) pour mettre en évidence cette source sur nos sites. Le potassium soluble a été à ce jour dosé dans resp. 494 et 775 échantillons à Chamonix et en Maurienne.

V.3.4.1. Caractéristiques des concentrations en potassium soluble

La figure V.23 montre l'évolution des concentrations en potassium soluble dans les PM_{10} à Chamonix et St Jean de Maurienne pendant le suivi continu. Les concentrations moyennes sur l'ensemble de la période de mesure sont de 166 et 104 ng/m^3 (voir plus bas le tableau V.3). Bien que les périodes couvertes par les analyses soient différentes sur les deux sites, on peut vérifier sur la figure V.23 que les concentrations sont nettement supérieures à St Jean de Maurienne par rapport à Chamonix, tant au niveau du bruit de fond estival que des maxima hivernaux. Les concentrations sont donc maximales en hiver aux deux sites, avec une grande variabilité des concentrations d'un jour sur l'autre. Les coefficients de variation par rapport à la moyenne sont en effet de 91 et 82% à St Jean de Maurienne et Chamonix, respectivement.

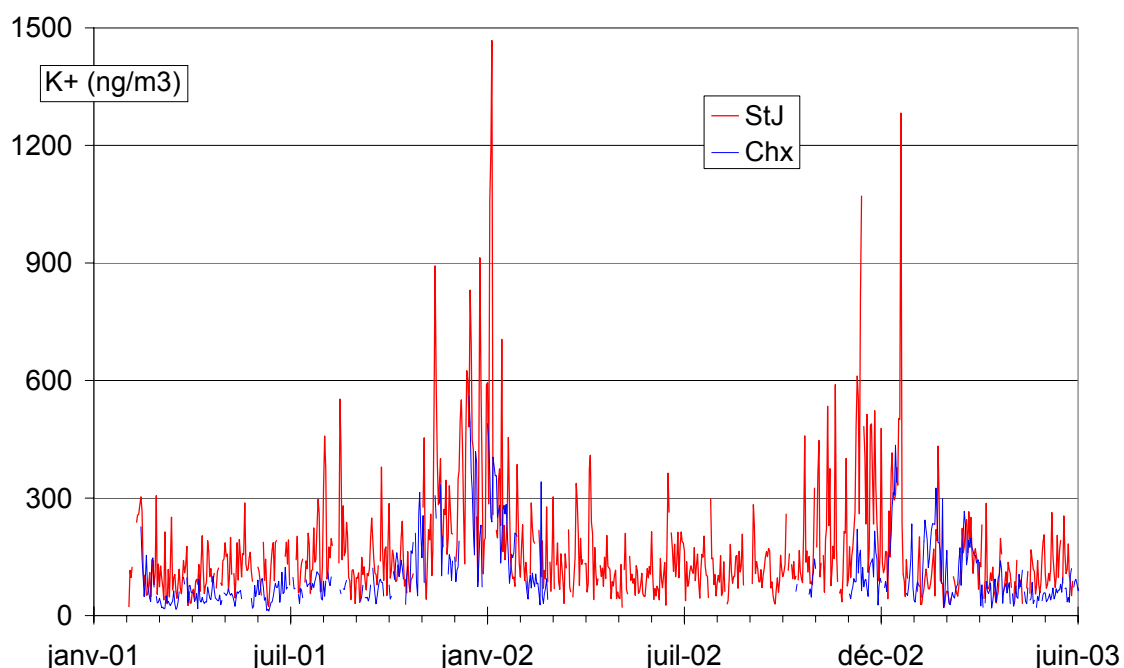
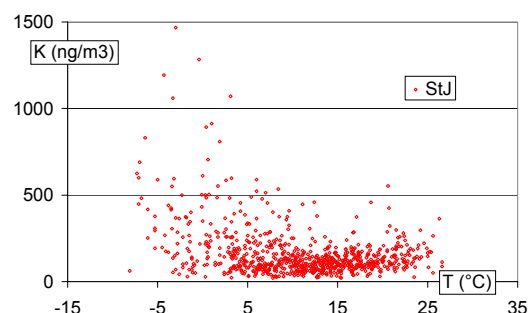
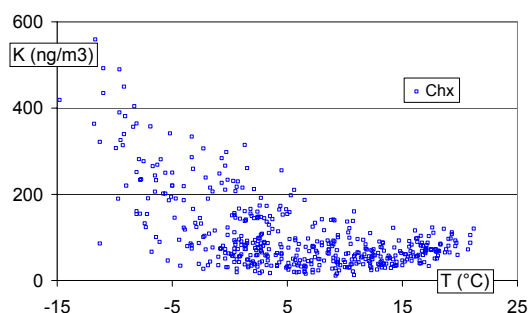


figure V-23: Evolution des concentrations journalières en potassium soluble à St Jean de Maurienne et Chamonix.

La figure V.24 montre les concentrations en potassium en fonction de la température et de la force du vent aux deux sites. On constate globalement que les concentrations maximales de potassium sont obtenues pour des conditions de vent faible et de températures basses aux deux sites. Les variations saisonnières de concentration de K^+ , ainsi que son évolution en fonction de la température et du vent rappellent inévitablement celles de OC et EC aux deux sites, et nous allons donc les comparer. Cependant, si une source marine de potassium peut-être écartée, nous allons tout d'abord tenter d'évaluer la possible influence de la source terrigène. Ensuite, nous nous intéresserons au cycle hebdomadaire de K^+ pour estimer si la source Poids Lourds est une source potentielle de potassium soluble sur nos sites, puis nous confronterons ces données avec celle de EC et OC.



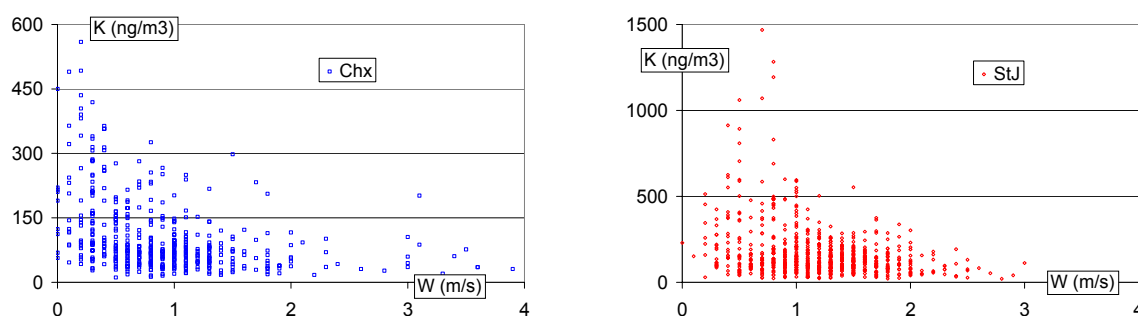


figure V-24: Concentrations en potassium soluble à Chamonix (à gauche) et St Jean de Maurienne (à droite) en fonction de la température (en haut) et de la force du vent (en bas).

V.3.4.2. Source terrigène de potassium

Afin d'estimer l'influence sur nos sites de la source terrigène, nous pouvons utiliser le calcium soluble comme traceur de cette source.

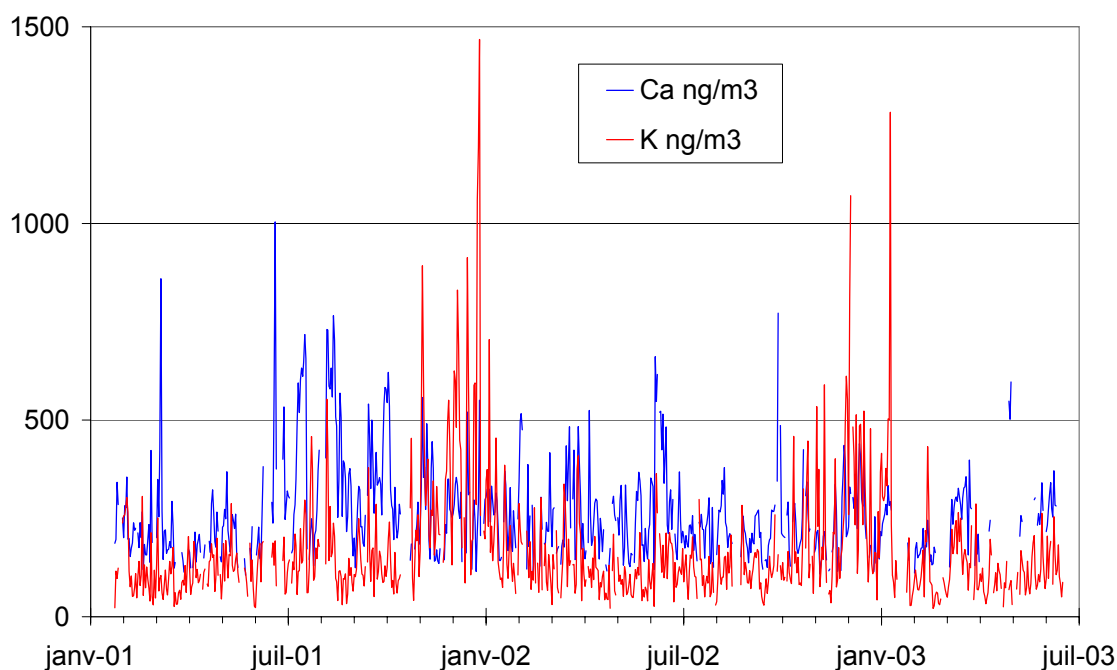


figure V-25: Evolutions des concentrations en potassium et calcium solubles à St Jean de Maurienne.

La figure V.25 montre l'évolution des concentrations en potassium et calcium soluble (noté aussi Ca^{2+}) à St Jean de Maurienne. On ne constate pas de co-évolution évidente des deux espèces, en particulier lors des maxima de potassium hivernaux. Les courbes obtenues à Chamonix sont assez similaires.

Cette impression est confirmée par la figure V.26 qui présente les concentrations en calcium soluble en fonction des concentrations en potassium soluble aux deux sites. Il ne se dégage pas de tendance de ces nuages de points. Les coefficients de régression des droites de

régression linéaire sont très faibles : 0,12 à Chamonix, 0,07 à St Jean de Maurienne. La source crustale de potassium soluble n'est donc pas détectable sur nos sites par cette méthode. Elle semble donc très faible devant les autres sources de potassium, en particulier lors des pics de potassium.

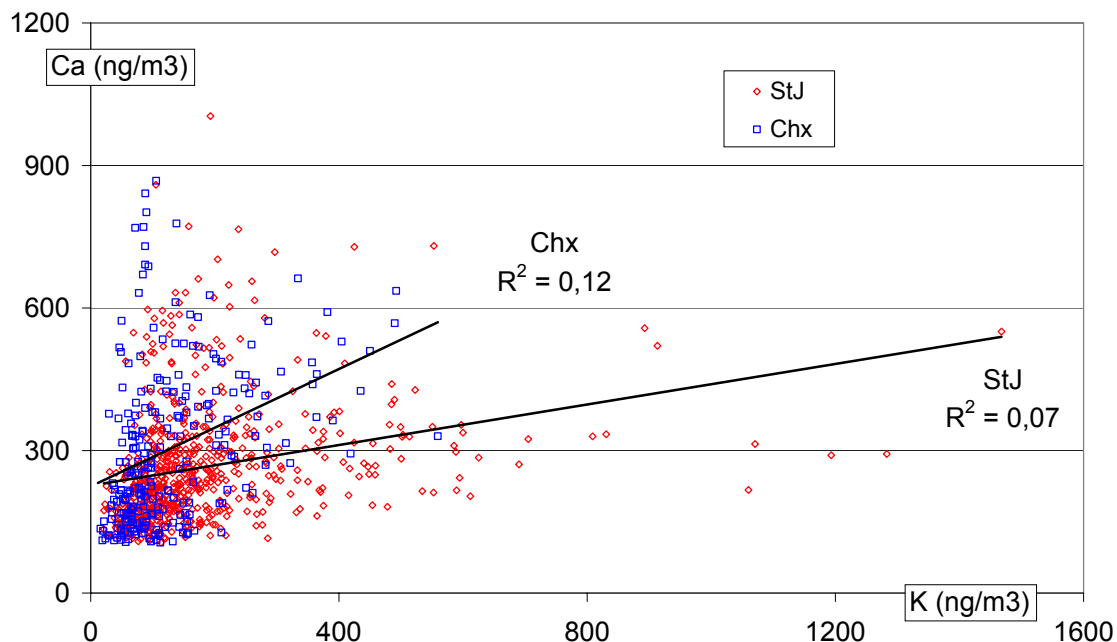


figure V-26: Corrélations entre les concentrations en calcium et potassium solubles à Chamonix et St Jean de Maurienne.

V.3.4.3. Influence de la source PL

Nous voulons vérifier si les concentrations de potassium soluble suivent un cycle hebdomadaire. La figure V.27 présente l'écart moyen entre les concentrations de potassium soluble mesurées le dimanche et la moyenne du lundi au vendredi pour chaque saison à Chamonix et St Jean de Maurienne. Pour faciliter la comparaison, les mêmes valeurs pour le nombre de PL, VL et pour les concentrations en OC et EC sont reportées sur cette figure. On observe que les sources de potassium soluble ne montrent pas de cycle hebdomadaire à Chamonix, et un très faible cycle à St Jean de Maurienne. Il n'y a donc pas de corrélation avec le trafic PL, et donc pas d'influence de ce dernier sur les concentrations en potassium soluble, en accord avec l'étude de Watson et al. (2001).

Cela ne prouve toutefois pas que les véhicules légers ne puissent en être une. En se basant encore une fois sur l'étude de Watson et al. (2001), et bien que les types de carburants utilisés aux Etats Unis soient sensiblement différents de ceux utilisés en Europe, on fera l'hypothèse que cette source n'est pas non plus une source dominante de potassium soluble.

Notons que cette hypothèse paraît solide car à la fois basée sur les observations de terrain pour une possible source poids-lourds, et sur des profils d'émissions de la littérature.

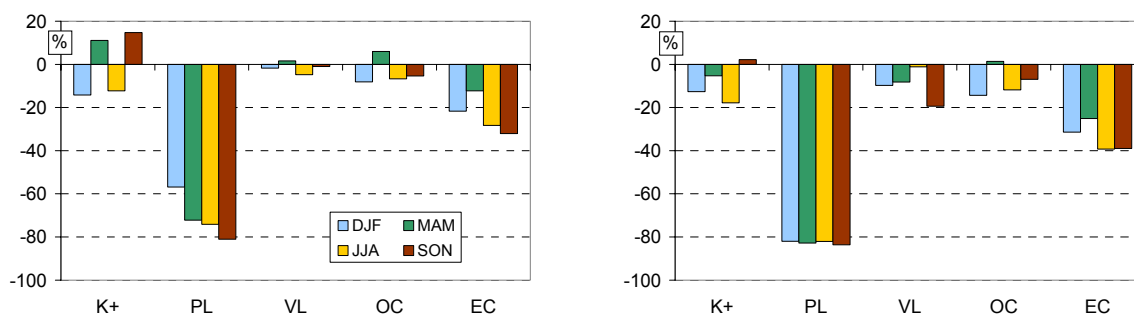


figure V-27: Différence relative (par saison) entre les moyennes des valeurs relevées le dimanche et celles relevées les jours de semaine (lundi au vendredi) à Chamonix (figure de gauche) et St Jean de Maurienne (figure de droite), pour les valeurs de K⁺, PL, VL, OC et EC.

V.3.4.4. Lien avec OC et EC : influence des sources de combustion de biomasse

La figure V.28 montre les corrélations entre les concentrations journalières en potassium soluble et OC aux deux sites. On observe une corrélation forte entre OC et K⁺, cette corrélation étant plus forte à Chamonix qu'à St Jean de Maurienne ($r^2 = 0,83$ et $0,62$ aux deux sites, resp.). Cette très forte corrélation indique des sources très communes pour ces deux espèces, et ceci de manière plus marquée à Chamonix. La source véhiculaire de potassium ayant été écartée, la seule source connue importante possible, commune à OC et K⁺ est la combustion de biomasse. Il est donc très probable que cette source soit prépondérante sous certaines conditions, pour la formation de OC sur nos sites.

Le coefficient de corrélation entre potassium soluble et EC est légèrement moins bon aux deux sites ($0,65$ et $0,44$ à Chamonix et St Jean de Maurienne resp.). Ceci semble très cohérent avec l'hypothèse que les concentrations en matière carbonée sur nos sites sont fortement soumises à la fois à une source de combustion de biomasse et aux sources véhiculaires. La source de combustion de biomasse est caractérisée par un rapport OC/EC fort, la source véhiculaire par un rapport plus faible. De plus, on a vu dans la partie précédente que EC était plus lié à la source PL que OC. Ainsi, les concentrations en OC résultantes sont plus liées au potassium soluble que celles de EC.

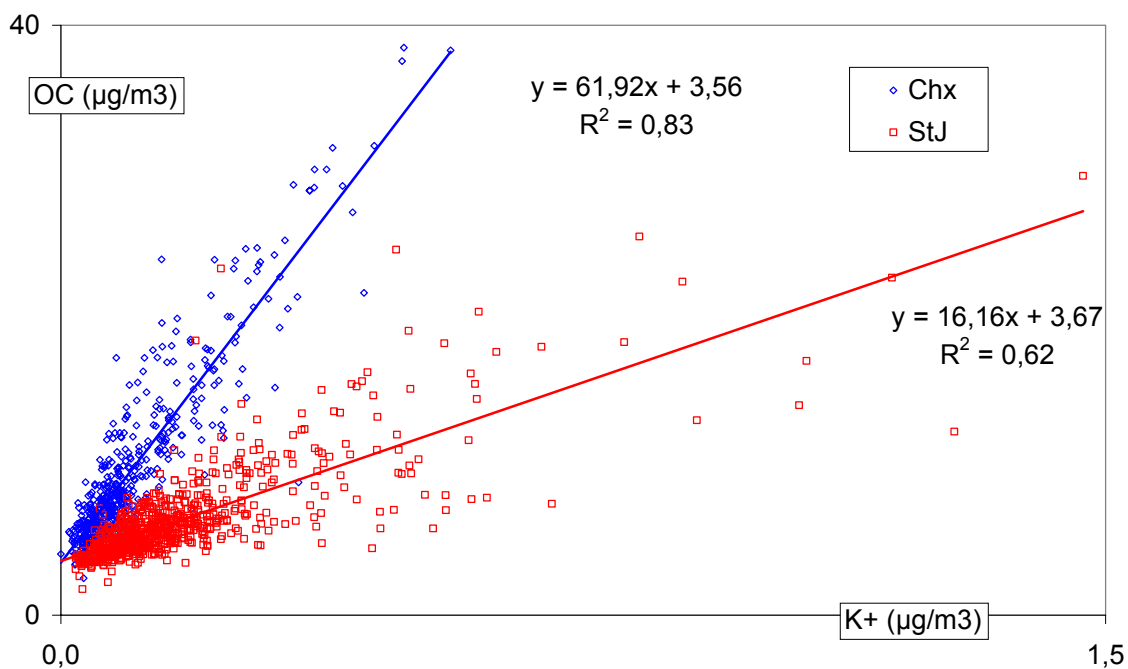


figure V-28: Corrélation entre les concentrations en potassium et OC.

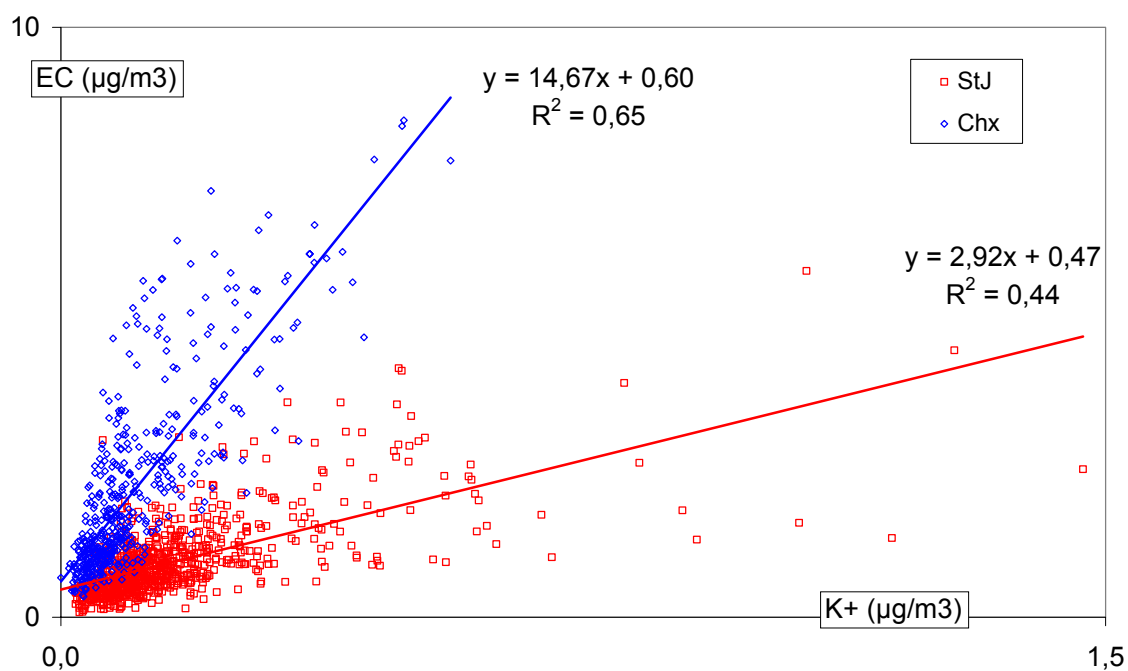


figure V-29: Corrélation entre les concentrations en potassium et EC.

Ceci dit, la pente des deux droites de régression OC en fonction de K⁺ est nettement différente aux deux sites, avec un coefficient directeur de 61 à Chamonix contre 16 à St Jean de Maurienne. Les ordonnées à l'origine sont par contre similaires (3,6 et 3,7 à Chamonix et St Jean de Maurienne resp.). Les pentes des droites EC en fonction de K⁺ sont aussi nettement différentes à Chamonix qu'à St Jean de Maurienne (15,7 contre 2,9). Si les sources de combustion de biomasse avaient un impact plus important à Chamonix qu'à St Jean de

Maurienne sur les concentrations en OC et EC, et qu'elles étaient les sources exclusives de potassium soluble, on aurait du obtenir des rapports OC/K⁺ plus important à Chamonix qu'en Maurienne.

Le tableau V.3 montre les concentrations moyennes en K⁺, et les rapports moyens K⁺/EC et K⁺/OC aux deux sites. On constate en effet que les concentrations en K⁺ sont plus fortes à St Jean de Maurienne qu'à Chamonix, ainsi que les rapports K⁺/EC et K⁺/OC. Venkataraman et al. (2002) mesurent, sur un site en Inde probablement très influencé par des combustions de feuilles sèches et déchets de jardin (herbes sèches), des concentrations en potassium très élevées, de l'ordre de 13 µg/m³ amenant à des ratios K⁺/EC et K⁺/OC de l'ordre de 1 et 1/3 respectivement. Nous sommes assez loin, sur nos sites, de ces concentrations extrêmes, et aussi de ces ratios. Ensuite, sur plusieurs sites urbains à Los Angeles (CA, USA), Chow et al. (1994) rapportent des concentrations en potassium soluble comprises entre 60 et 800 ng/m³, pour des ratios K⁺/EC et K⁺/OC globalement compris entre 4-20% et 1-5% resp., soit une dispersion assez grande des résultats. Les valeurs obtenues sur nos sites sont de cet ordre de grandeur, tant pour les concentrations en potassium soluble que pour les ratios. On ne constate donc pas "d'anomalie" des valeurs mesurées à l'un de nos deux sites par rapport aux sites de l'étude de Chow et al. (1994) pouvant expliquer la différence entre nos deux sites. On peut alors envisager une source industrielle de potassium en Maurienne, ou une différence assez importante dans le type de biomasse brûlée entre les deux sites.

Site	K ⁺ (ng/m ³)	K ⁺ /EC %	K ⁺ /OC %	N
Chamonix	107 (112 %)	5,2	1,0	N = 494
St Jean de Maurienne	166 (91 %)	18,8	2,4	N = 775

tableau V-17: Moyenne des concentrations en K⁺, OC et EC. Le coefficient de variation par rapport à la moyenne est donné entre parenthèses, N est le nombre d'échantillons analysés pour le potassium soluble.

Pour tenter d'affiner ces remarques, la figure V.30 montre le rapport K⁺/OC moyen par pallier de température, aux deux sites. Ce rapport montre à Chamonix une très nette évolution avec les températures, et est maximal (1,4%) pour les températures les plus faibles (inférieures à -5°C), minimal aux températures intermédiaires (0,9%), et à nouveau maximal pour la gamme des plus fortes températures (1,3%). Là encore, ce profil est en accord avec des sources de combustion de biomasse dont l'influence relative sur les concentrations en OC s'accroît avec la baisse des températures. Le maximum avec les fortes températures pourrait s'expliquer simplement pas des combustions de déchets de jardin ou des pratiques agricoles lors des plus belles journées d'été.

A St Jean de Maurienne, on constate le même cycle du ratio K⁺/OC, mais de manière relativement moins marquée. En fait, la différence entre le maximum (env. 3%) aux plus faibles gammes de température, et le minimum de 2,4% aux températures intermédiaires est à peu près similaire à celui observé à Chamonix. Il reste par contre une composante du signal,

très supérieure à celle observée à Chamonix, qui ne semble pas être très sensible aux variations de température. Ceci pourrait être en accord à la fois avec une source industrielle supplémentaire en Maurienne, ou avec une différence dans le type de biomasse brûlée. Le potassium n'étant pas reconnu comme un polluant, on ne dispose pas, à notre connaissance, d'information sur son émission par l'industrie de la vallée de la Maurienne. Enfin, ceci ne remet pas en cause les corrélations observées entre concentrations en potassium soluble et EC-OC.

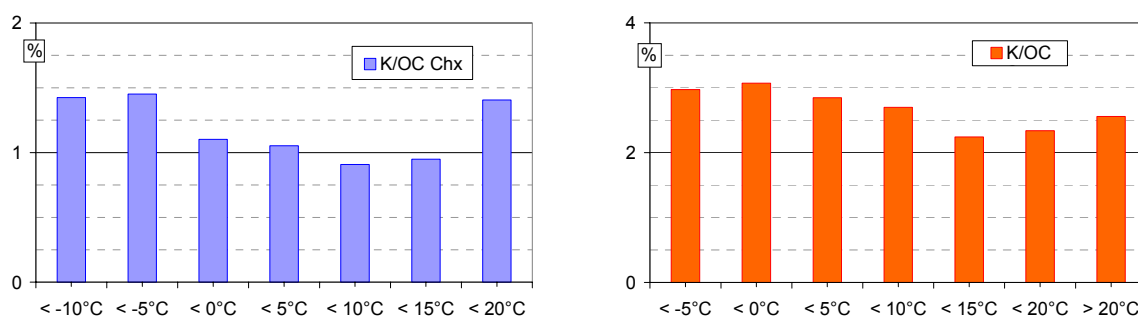


figure V-30: Evolution du rapport K/OC en fonction de la gamme de température à Chamonix (à gauche) et St Jean de Maurienne (à droite).

En résumé, on peut là encore distinguer les sources de matière carbonée en deux catégories : une source émissive de potassium soluble, c'est-à-dire des combustions de biomasse, et l'on constate que cette source a une influence plus importante sur les concentrations en OC qu'en EC. On constate que cette source ne suit pas de cycle hebdomadaire, sauf peut-être très légèrement à St Jean de Maurienne. Il faut donc au moins compléter ces sources par des sources non-émissives de potassium soluble, et qui ont une signature EC/OC plus élevée. Tout ceci nous apporte donc un argument supplémentaire majeur en faveur de l'influence des sources de combustion de biomasse, visible aux deux sites en particulier aux basses températures.

V.4. Synthèse

Les objectifs de ce chapitre étaient de décrire l'évolution des concentrations en EC et OC mesurées dans les PM₁₀ prélevées à Chamonix et St Jean de Maurienne durant le suivi continu de POVA, et d'en étudier les sources. L'utilisation successive de plusieurs indicateurs nous a permis notamment d'apporter un certain nombre d'éléments caractérisant les sources de matière carbonée sur nos sites. Le but de cette synthèse est donc de résumer les principaux résultats obtenus, et, en ce qui concerne l'étude des sources, de faire un bilan des éléments pour chaque source.

Rappelons aussi que la mesure de EC et OC pose de nombreux problèmes expérimentaux. Notre étude n'a pas pour vocation d'améliorer les techniques expérimentales, mais d'interpréter les résultats obtenus en utilisant une technique récente. Nous devons donc

rester conscients que les résultats de notre étude sont très dépendants de la technique d'analyse utilisée, et souffrent d'artéfacts de mesure que nous n'avons pas quantifiés.

Tendance moyenne, évolution saisonnière et comparaison avec d'autres sites Européens :

La première partie de ce chapitre a été consacrée à la description des données, en terme de moyenne et de tendance saisonnière, et à la comparaison avec d'autres sites Européens.

La matière carbonée est la composante majoritaire des PM_{10} sur nos sites. En effet, la somme des concentrations de EC et OC représente une part très importante des PM_{10} , avec 46% et 37% des PM_{10} resp. à Chamonix et St Jean de Maurienne, et ce sans appliquer de correction pour estimer la masse réelle de matière organique. Les concentrations en OC et EC sont donc en moyenne plus fortes à Chamonix qu'à St Jean de Maurienne sur la période du SC. La variabilité des valeurs des concentrations en OC et EC est relativement forte, en particulier pour EC, avec plus de 70% pour cette espèce. La variabilité de OC (environ 50% aux deux sites) est sensiblement égale à celle des PM_{10} .

L'évolution des concentrations en OC et EC suit un cycle saisonnier très similaire sur les deux sites, avec des maxima en hiver et des minima sur la période printemps-été. Il apparaît clairement que les concentrations, particulièrement en OC, se comportent de manière significativement différente durant les hivers 2002 et 2003.

Le rapport EC/OC, très lié au type de sources, vaut environ 20 et 15% à Chamonix et St Jean de Maurienne, respectivement. Les valeurs du rapport EC/OC montrent un cycle saisonnier bien marqué, avec des valeurs maximales en hiver, sur les deux sites (entre 20 et 40%), et des minima sur les périodes plus chaudes, entre 5 et 20%. L'évolution du rapport EC/OC indique des variations nettes de l'intensité relative des différentes sources de matière carbonée au cours du temps.

En ce qui concerne la comparaison de nos données avec la littérature, on observe que les niveaux moyens de EC mesurés à Chamonix sont typiques d'un centre urbain, alors que les concentrations en OC sont bien plus fortes que sur ces derniers sites. On constate un phénomène assez similaire à St Jean de Maurienne, à savoir des concentrations en OC relativement fortes par rapport aux concentrations en EC, plus typiques de sites semi-urbains.

Plusieurs hypothèses sont envisagées pour expliquer à la fois cette forte contribution de OC aux PM_{10} , et l'excès de OC par rapport à EC si l'on se réfère aux concentrations mesurées sur d'autres sites européens. Les hypothèses les plus vraisemblables sont une influence locale forte des combustions de biomasse, la condensation de COSV favorisée par les faibles températures rencontrées sur nos sites, ou encore la formation de OC secondaire.

Etude des sources

Les corrélations directes entre EC-OC et NO-NO₂ permettent d'établir l'influence extrêmement forte des sources de combustion locales, et ce de manière encore plus marquée à Chamonix qu'à St Jean de Maurienne. Ce type de corrélation est, à notre connaissance, très peu discuté dans la littérature. L'une des raisons à cela est que ce type de corrélation est probablement une spécificité forte de nos sites, avec l'accumulation en fond de vallées des émissions locales sous l'influence d'inversions thermiques.

Ce caractère très local des sources de EC et OC influençant nos sites est en accord avec, pour les deux sites, la très nette augmentation des concentrations moyennes en EC et OC avec la décroissance des températures. En effet, les températures les plus faibles peuvent être un signe de l'apparition de couches d'inversions. Toutefois, il est difficile de conclure sur les rôles respectifs de l'augmentation de l'influence de certaines sources ou de la fréquence de l'apparition de couches d'inversion avec la baisse des températures.

Ce constat est aussi en accord avec l'influence du vent sur les concentrations en EC et OC. Toutefois, si l'effet dispersif du vent à Chamonix est très net, il semble aussi jouer un rôle de transport (ou d'homogénéisation des concentrations) entre les lieux d'émission probablement internes à la vallée et notre site de mesure à St Jean de Maurienne.

Le site de Chamonix est donc placé au plus près des sources de matière carbonée, alors que le site de St Jean de Maurienne est semble-t-il un peu plus en retrait.

Source PL :

Les concentrations en EC sont plus faibles le dimanche par rapport à la moyenne des jours de la semaine, avec une baisse significative selon les saisons de -30 à -40% à Chamonix, et de -15 à -30% à St Jean de Maurienne. Les concentrations en OC, par contre, ne marquent pas de baisses importantes (ou sortant clairement de la variabilité naturelle) le dimanche, avec des variations allant de +5% à St Jean de Maurienne au printemps à -15% à Chamonix en hiver. Les sources de OC ne sont donc pas, ou en tout cas beaucoup moins, soumises à cette baisse des émissions.

Cette évolution des sources amène donc le dimanche à des concentrations beaucoup plus faibles en EC, et peu de variations pour OC. Ceci entraîne d'abord, et confirme, que la source de matière carbonée n'est pas "unique" dans les vallées, et qu'à partir de nos observations, nous pouvons au moins distinguer une source (ou un ensemble de sources) ayant un rapport EC/OC élevé, montrant un cycle hebdomadaire important (émissions plus faibles le dimanche), et une source (ou un ensemble de sources) ayant un rapport EC/OC probablement plus faible et ne montrant pas de cycle hebdomadaire.

La première source pourrait donc être en première approximation la source PL, la seconde serait alors la somme des sources VL, des combustions de biomasse et autres modes de chauffage, ou encore la condensation de composés semi-volatiles aux plus basses températures.

La source PL semble donc avoir un impact limité à quelques dizaine de % de EC sur la totalité EC + OC de la matière carbone. Cet impact, en terme de masse, est donc relativement faible par rapport à celui constaté sur les PM₁₀ dans le chapitre précédent. En effet, 30% de EC représentent en moyenne à Chamonix moins de 1µg/m³, alors que 30% des PM₁₀ représentent une concentration de presque 7µg/m³. L'influence de la source PL sur les niveaux de PM₁₀ ne s'explique donc pas principalement par les émissions des échappements, mais plus probablement par la remise en suspension de débris au passage des véhicules. Il serait nécessaire de mieux contraindre l'impact de cette source pour confirmer cette hypothèse.

Source secondaire :

On a vu que OC était extrêmement lié aux sources de combustion, en particulier lors des maxima en hiver, quand l'activité photochimique est minimale. La production d'aérosol organique secondaire n'est donc probablement pas une source majeure d'aérosol sur nos sites. On constate certes vers les plus fortes températures que la baisse des contributions de EC et OC aux PM₁₀ et l'évolution du rapport EC/OC seraient en accord avec la présence d'un aérosol de plus en plus âgé, et possiblement d'origine secondaire, en particulier à St Jean de Maurienne. Toutefois, la production d'OC secondaire ne dépasserait alors pas quelques µg/m³. De plus, les concentrations en OC aux fortes températures pourraient au moins en partie s'expliquer simplement par des combustions de déchets de jardin ou par des pratiques agricoles lors des plus belles journées d'été. Ceci réduit encore l'influence potentielle de cette source.

Source de feux de bois/biomasse :

L'hypothèse d'une forte influence des sources de combustion de biomasse, en particulier aux plus basses températures, sur les concentrations en OC, pourrait expliquer bon nombre de nos observations (et notamment l'évolution du rapport EC/OC et des contributions de EC et OC aux PM₁₀).

Cette hypothèse est confirmée de manière très consistante par les corrélations observées entre OC et potassium soluble. De plus, on a montré par un calcul extrêmement simple que la quantité de bois qu'il faudrait brûler chaque jour pour expliquer nos observations est tout à fait plausible.

On peut donc estimer que cette source est une source principale de OC, en particulier lors des maxima observés aux basses températures, et donc, que cette source participe de manière non négligeable aux fortes concentrations en PM₁₀.

Notons enfin que ce résultat est en accord avec l'étude de Marchand (2003), qui observe sur deux campagnes intensives POVA que l'apport en HAP (Hydrocarbures

Aromatiques Polycycliques) lié aux combustions de bois en hiver est conséquent, particulièrement à Chamonix, et constitue une des sources principales de pollution.

Notons que cette source est extrêmement mal représentée dans les cadastres d'émission de PM. En effet, seule le mode de chauffage principal des foyers est renseigné, et nous n'avons pas d'information sur les modes complémentaires ou ornementaux de chauffage. Cette source est donc probablement très largement sous-estimée sur nos sites, puisque seuls 3% des foyers déclarent se chauffer au bois. Il est donc indispensable de mieux estimer cette source dans les enquêtes à venir.

Autres sources de matière carbonée :

Notre étude, enfin, ne nous a pas permis de discuter de l'influence de la source VL, bien qu'elle soit probablement importante. De même, si nous avons évoqué la possible condensation de matière organique semi-volatile aux plus faibles températures pour expliquer certaines observations, nous n'avons pas pu apporter d'élément permettant d'infirmer ou confirmer cette hypothèse.

CHAPITRE VI. CARACTERISATION DE OC

CHAPITRE VI. CARACTERISATION DE OC

Ce chapitre est dédié à une série d'études plus spécifiques de certaines des propriétés de OC. Le paragraphe VI.1 concerne une étude du facteur de conversion OC-OM. Les acides dicarboxyliques auxquels nous avons accès (et qui forment une fraction de OC) sont étudiés dans la partie VI.2, afin essentiellement d'en étudier les sources. Nous proposons dans la partie VI.3 une discussion sur les méthodes actuelles de calcul de la fraction secondaire de OC, et enfin, une étude de la fraction soluble de OC à partir de nos mesures. Enfin, une synthèse des principaux résultats est proposée à la fin de ce chapitre.

VI.1. Facteur de conversion OC-OM

Habituellement, les études du bilan de masse de l'aérosol utilisent un facteur de conversion OC-OM compris entre 1,4 et 1,7, dépendant du type de site étudié, comme préconisé dans la littérature (voir paragraphe I.2.2.3). Nous avons vu que ce facteur est lié à la composition de OC, il est donc aussi lié à ses sources, ses puits, et aux processus de vieillissement. En ce qui concerne nos sites, nous avons vu dans le chapitre précédent que les sources de OC étaient variables au cours de l'année. Il semble dès lors évident que le facteur de conversion OC-OM le sera aussi.

Au lieu d'estimer OM à partir d'un coefficient unique, nous proposons une autre approche de ce problème. Nous ne faisons pas d'hypothèse sur ce facteur de conversion à partir du type de site que nous étudions pour étudier le bilan de masse, mais au contraire, nous allons tenter d'utiliser le bilan de masse des PM₁₀ pour estimer ce coefficient.

Avant de rentrer dans le détail, il est nécessaire de préciser que cette approche nécessite un certain nombre d'hypothèses, le détail de celles-ci étant proposé et discuté plus bas. Toutefois, il s'agit d'une approche différente et inhabituelle de ce coefficient, mais aussi intéressante *a priori* que la démarche inverse consistant à considérer un bilan de masse de l'aérosol en imposant un coefficient ne correspondant pas forcément à la réalité.

VI.1.1. Bilan de masse des PM₁₀

En pratique, le bilan de masse des PM₁₀ est obtenu en comparant les mesures par TEOM et l'ensemble des mesures de composition chimique disponibles (matière carbonée, espèces inorganiques solubles, espèces élémentaires). L'avantage de la mesure par TEOM (flux d'air chauffé à 50°C) est de faire une mesure de masse d'aérosol "séché", aussi nous négligerons la concentration en eau de l'aérosol. Dans ce cas, les constituants principaux des PM₁₀ sont la matière organique et inorganique. La masse de matière inorganique utilisée ici

est la masse d'ions inorganiques mesurés par chromatographie ionique (voir chapitre III), à laquelle il faut ajouter une partie non mesurée de la matière crustale.

Les ions dosés et participant à la masse de matière inorganique sont le sulfate, le nitrate, le nitrite, le chlore, l'ammonium, le potassium, le calcium, et le magnésium. Toutefois, l'essentiel de la masse de matière inorganique est à plus de 90% représenté par la somme sulfate, nitrate et ammonium. Les autres ions participent de manière mineure à cette masse. L'étude de l'évolution des concentrations de ces différentes espèces sort assez largement du cadre de ce travail, comme indiqué précédemment. Le but est ici d'utiliser cette masse afin de contraindre le bilan de masse des PM_{10} et d'en tirer des informations sur certaines caractéristiques de la matière organique.

Nous avons choisi de présenter ce bilan de masse des PM_{10} en fonction de la température. En effet, le chapitre V nous a montré que la température est un paramètre crucial pour observer l'évolution de la matière carbonée. C'est en fonction des températures (plus que du temps réel ou d'aucun autre paramètre utilisé précédemment) que l'on observe le mieux les changements de l'influence des sources de OC. Les figures VI. 1 et VI.2 présentent donc le bilan de masse que nous pouvons établir grâce aux mesures de matière inorganique (notée Ions sur les graphiques), de OC et EC et de PM_{10} en fonction de la gamme de température sur les deux sites. La fraction manquante entre la somme de masse inorganique, EC, OC et la masse de PM_{10} est notée ND. Rappelons que le but de cette partie n'est pas d'étudier le bilan de masse proposé, mais de l'utiliser pour caractériser OC.

La question posée dans la partie IV.4.1.3 était de savoir si la masse de matière inorganique pouvait expliquer les variations de contribution de EC et OC aux PM_{10} . On constate sur les graphiques que la fraction de matière inorganique a une légère tendance à être plus forte aux températures les plus basses. Cette tendance est en accord avec la condensation d'espèces semi volatiles comme le nitrate d'ammonium mais on ne peut bien sûr pas exclure, comme pour les espèces organiques, des changements de sources entre ces différentes gammes de températures. On constate que cette tendance comble en partie, mais pas totalement, la baisse de contribution de OC et EC à St Jean de Maurienne et à Chamonix aux faibles températures. Aux plus fortes températures, par contre, la fraction non déterminée des PM_{10} augmente de manière importante, et la somme de EC, OC et matière inorganique ne représente plus, en moyenne, que 50% en Maurienne et 43% à Chamonix des PM_{10} pour la gamme de température la plus élevée. On en conclut donc que la fraction inorganique des PM_{10} explique en partie le déficit des contributions de EC et OC aux PM_{10} vers les basses températures, et ne réduit pas le déficit constaté vers les plus fortes températures.

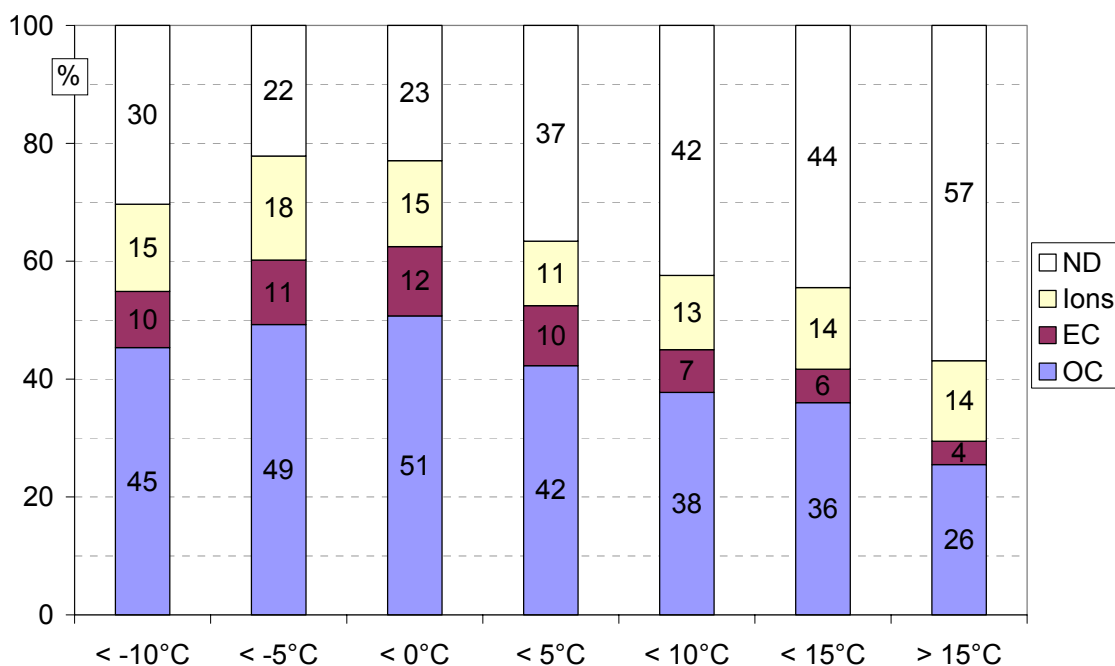


figure VI-1: Contribution des espèces mesurées aux concentrations en PM10 par classe de température à Chamonix (les valeurs sont rapportées dans les colonnes). La fraction "Ions" représente la somme des espèces ioniques mesurées. ND : non déterminé (voir texte).

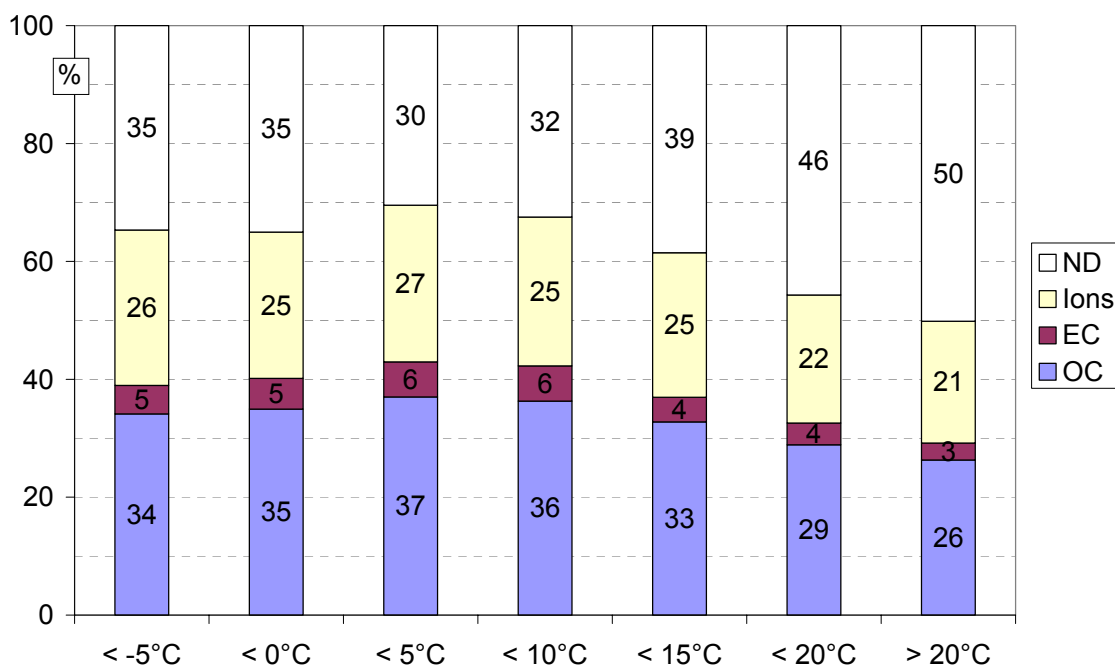


figure VI-2: Contribution des espèces mesurées aux concentrations en PM10 par classe de température à St Jean de Maurienne (les valeurs sont rapportées dans les colonnes). La fraction "Ions" représente la somme des espèces ioniques. ND : non déterminé (voir texte).

La fraction non déterminée des PM₁₀ contient à la fois de l'eau (théoriquement minimisée, donc), de la matière crustale non comptée dans notre bilan de masse (car non

mesurée), et une partie de la masse de matière organique, car la masse utilisée dans notre bilan est la masse de OC, et non de OM (voir paragraphe I.2.2.3). Nous proposons dans le paragraphe VI.1.2 suivant de faire une approximation de la fraction crustale, afin d'estimer ensuite (paragraphe VI.1.3) le rapport OC/OM.

VI.1.2. Fraction crustale

Afin d'estimer la fraction d'origine crustale, nous pouvons nous baser sur les travaux de Putaud et al. (2004). Pour les sites qui "ressemblent" le plus aux nôtres (sites de bord de rue passante, urbains, et ruraux non soumis à une influence de zones désertiques proches), la fraction crustale est d'environ 10% de la masse totale des PM₁₀ (paragraphe I.1.3). Toutefois, les auteurs précisent que la masse de matière crustale n'a pas été mesurée sur tous les sites. Sur les sites où les données n'étaient pas disponibles, la masse a été calculée à partir des concentrations de calcium soluble, en utilisant un facteur de conversion de 4,5.

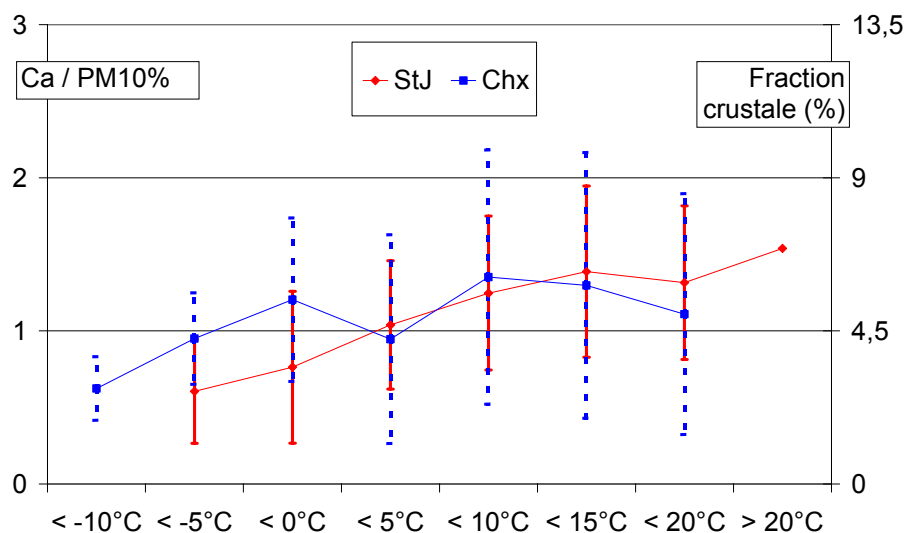


figure VI-3: Evolution en fonction de la gamme de température de la contribution du calcium soluble aux PM₁₀. Sur l'axe de droite est reportée une fraction crustale des PM₁₀ calculée comme 4,5 fois la contribution du calcium soluble.

La figure VI.3 montre la contribution du calcium soluble aux PM₁₀ en fonction de la gamme de température aux deux sites. Sans entrer dans le détail, on constate la tendance à l'augmentation de cette fraction avec la température, ce qui est cohérent avec une remobilisation plus forte des poussières par le vent en été (plus de vent, pas de couverture neigeuse au sol, ..), agrémentée par des apports de poussière saharienne plus fréquents au printemps et en été (Schikowski et al., 1995).

On constate sur cette figure que la fraction crustale obtenue en considérant 4,5 fois la contribution du calcium soluble aux PM₁₀ est variable selon la gamme de température, autour d'une valeur moyenne d'environ 5%, dans une fourchette de 1 à 10% des PM₁₀. Ce calcul est très approximatif, mais permet de constater que l'on se situe sur des sites où la fraction

crustale est probablement un peu plus faibles que sur les sites de l'étude de Putaud et al. (2004).

Nous proposons d'encadrer de manière plus large la fraction crustale moyenne par une hypothèse basse à 0% (FC_{\min}) et une hypothèse haute à 20% (FC_{\max}). Dès lors, nous pouvons proposer des estimations de OM en fonction de la gamme de température.

VI.1.3. Estimation de OM

Nous pouvons alors calculer une concentration de matière organique OM, pour chaque gamme de température, en faisant l'hypothèse que seule cette masse est manquante pour fermer le bilan de masse des PM_{10} :

$$OM = PM_{10} - EC - Ions - FC$$

avec FC la fraction crustale (en masse), pour laquelle nous proposons un encadrement :

$$FC_{\min} = 0 \text{ et } FC_{\max} = 0,20 \times PM_{10}$$

Nous pouvons donc calculer, pour chaque gamme de température et chaque site, des valeurs du rapport OM/OC moyen pour une fraction crustale de 0, 10 et 20%. Ces valeurs sont reportées sur la figure VI.4, avec pour chaque site, en pointillé une hypothèse moyenne ($FC = 10\%$ des PM_{10}), et les hypothèses hautes et basses en trait plein.

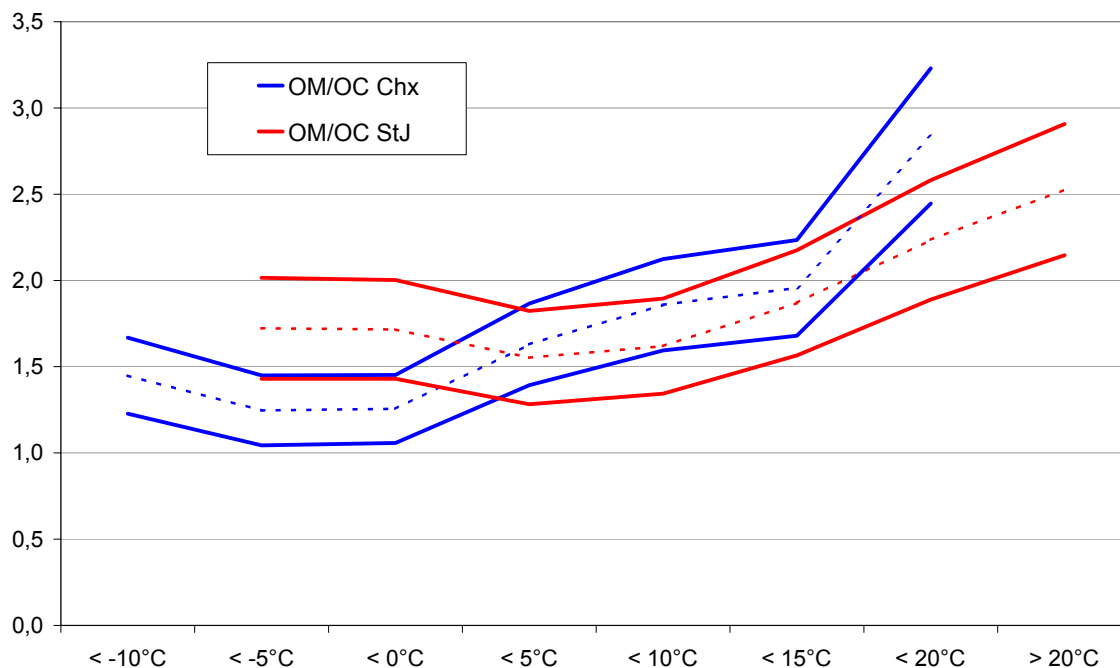


figure VI-4: Rapport OM/OC en fonction de la température. Voir texte pour le détail du calcul.

Avant de proposer une interprétation de cette courbe, il est nécessaire de rappeler les fortes hypothèses et les approximations considérées :

- Nous n'avons pas tenu compte des incertitudes de mesure sur OC et EC,
- Nous n'avons pas tenu compte de l'incertitude de mesure sur les PM_{10} ,
- Nous avons négligé le contenu en eau des PM_{10} ,
- Nous n'avons pu qu'encadrer la valeur de la fraction crustale des PM_{10} ,

Nous avons vu que nos données ne nous permettent pas d'estimer les incertitudes liées à la mesure de EC, OC et des PM_{10} . Ainsi, la seule incertitude apparaissant sur la figure VI.4 est celle liée à la fraction crustale. Nous savons cependant, d'après la littérature, que ces premières incertitudes peuvent être très fortes. Il est donc nécessaire de préciser que ce résultat, bien que souffrant d'incertitudes que l'on n'est pas en mesure d'estimer de manière satisfaisante, ne constitue pas un résultat absolu, mais est dépendant des méthodes de mesure que nous avons utilisées.

Ce résultat présente toutefois un certain nombre de points forts. D'une part, il est obtenu en moyennant un grand nombre de données sur chaque site, et n'est donc pas biaisé par un nombre trop limité de valeurs. Ceci ne réduit toutefois pas les biais systématiques. D'autre part, les autres études du rapport OM/OC sont aussi soumises à des incertitudes très importantes (voir paragraphe I.2.1.3). En ce sens, et en ce sens seulement, nous estimons que les rapports OM/OC présentés sur la figure VI.4 sont comparables à ceux présentés dans la littérature.

VI.1.4. Conclusion

La première remarque qui vient est que ce facteur varie globalement entre 1 et 3. Ceci est à première vue tout à fait compatible avec les résultats généralement admis (voir paragraphe I.2.2.3). Ce facteur n'est pas constant sur chaque site, et peut varier assez largement (d'un facteur qui pourrait dépasser 2 à Chamonix) entre les périodes froides et chaudes. Il est donc clair qu'utiliser un facteur de conversion unique pour chaque site est en contradiction avec notre résultat. Turpin et Lim (2001) suggèrent d'utiliser en zone urbaine un facteur de conversion de $1,6 \pm 0,2$. Il semble donc que la variabilité de ce facteur soit bien plus élevée que 0,2 et qu'elle est dépendante du site et, au moins en première approximation, de la saison considérée. Une estimation de ce facteur uniquement à partir du type de site étudié est probablement assez largement erronée.

Une seconde remarque est que l'évolution de ce facteur est en accord avec les hypothèses faites sur l'évolution de l'influence des différentes sources avec la température. Nous constatons, sur les deux sites, que ce facteur augmente avec la température. Ceci est en

accord avec un aérosol de plus en plus oxydé (et une importance croissante de l'aérosol organique secondaire) ou influencé par des combustions de biomasse vers les fortes températures, et de plus en plus proche d'espèces primaires (de combustion de fuel fossil) vers les basses températures. Vers les plus basses températures, ce facteur semble montrer une certaine stabilité, voir une tendance à l'augmentation, ce qui est en accord avec l'hypothèse d'une influence toujours plus forte des sources primaires locales auxquelles s'ajoutent l'influence relative grandissante des sources de combustion de biomasse (cheminées).

VI.2. Acides dicarboxyliques

L'objectif de cette partie est d'étudier l'évolution des concentrations des acides dicarboxyliques que nous avons mesurés, afin principalement d'en tirer des informations sur leurs sources. Ces données pourront de plus être considérées dans les paragraphes suivants, consacrés à OC secondaire et à OC soluble. Une description des données obtenues (paragraphe IV.7.1), et leurs confrontations avec les données de températures ou de trafic (IV.7.2 et IV.7.3), par exemple, apportent un certain nombre d'éléments quant aux sources de ces acides sur nos sites.

VI.2.1. Caractéristiques générales

	Glu	Succ	Mali	Malo	Tart	Ox	ΣAO
Chamonix							
Moyenne	21,2	25,2	16,9	20,5	6,6	95,9	176,3
Ecart type	13,2	18,8	20,2	17,0	4,9	62,4	127,9
Valeur Maximale	93,4	135,6	143,9	96,4	26,7	365,8	849,5
Nb total de valeurs	492	536	467	405	502	536	538
% > dl	86	94	82	71	88	94	
St Jean de Maurienne							
Moyenne	18,5	23,2	20,9	25,2	8,1	114,6	201,4
Ecart type	13,5	21,2	25,3	20,9	6,5	83,9	163,7
Valeur Maximale	110,8	151,6	203,7	112,6	34,6	515,2	1056,8
Nb total de valeurs	677	772	728	664	696	772	201,4
% > dl	80	91	86	78	82	91	

tableau VI-18: Statistiques générales des concentrations en acides dicarboxyliques mesurés dans les PM₁₀ à Chamonix et St Jean de Maurienne. "% > dl" signifie pourcentage d'échantillons ayant une concentration supérieures à la limite de détection (voir chapitre III). ΣAO (pour acides organiques) représente la somme des 6 composés. Toutes les concentrations sont exprimées en ng.m⁻³.

Les caractéristiques moyennes des concentrations en acides dicarboxyliques détectés et dosés sous forme ionique (voir chapitre II) dans le cadre du SC de POVA sont présentées dans le tableau VI.1. La série n'est pas tout à fait complète à Chamonix (environ 500 filtres ont été analysés) alors que toute la série est disponible pour St Jean de Maurienne. L'espèce la plus abondante est l'acide oxalique, sur les deux sites, suivie des acides malonique,

succinique, glutarique et malique dont les concentrations sont tout de même très proches. Ceci est en accord avec les observations sur divers sites semi-urbains à urbains (voir paragraphe I.2.7.2). L'acide tartarique est lui présent en moins grande quantité. Toutefois, il faut noter que les concentrations observées en acide tartarique sont faibles, et en pratique, le pic est souvent difficile à déconvoluer des pics adjacents sur les chromatogrammes (voir chapitre III). Nous présentons donc ici des valeurs pour l'acide tartarique à titre indicatif, mais ne les interpréterons pas car il existe une grande incertitude sur ces valeurs.

Les concentrations et valeurs maximales atteintes sont globalement très légèrement supérieures à St Jean de Maurienne qu'à Chamonix, mais les nombres d'échantillons analysés aux deux sites ne permettent pas ici une comparaison plus approfondie. Ces concentrations sont dans l'ensemble dans la gamme basse de celles rencontrées sur des sites urbains et semi-urbains (voir paragraphe I.2.7.2).

VI.2.2. Evolution saisonnière, influence des paramètres météorologiques

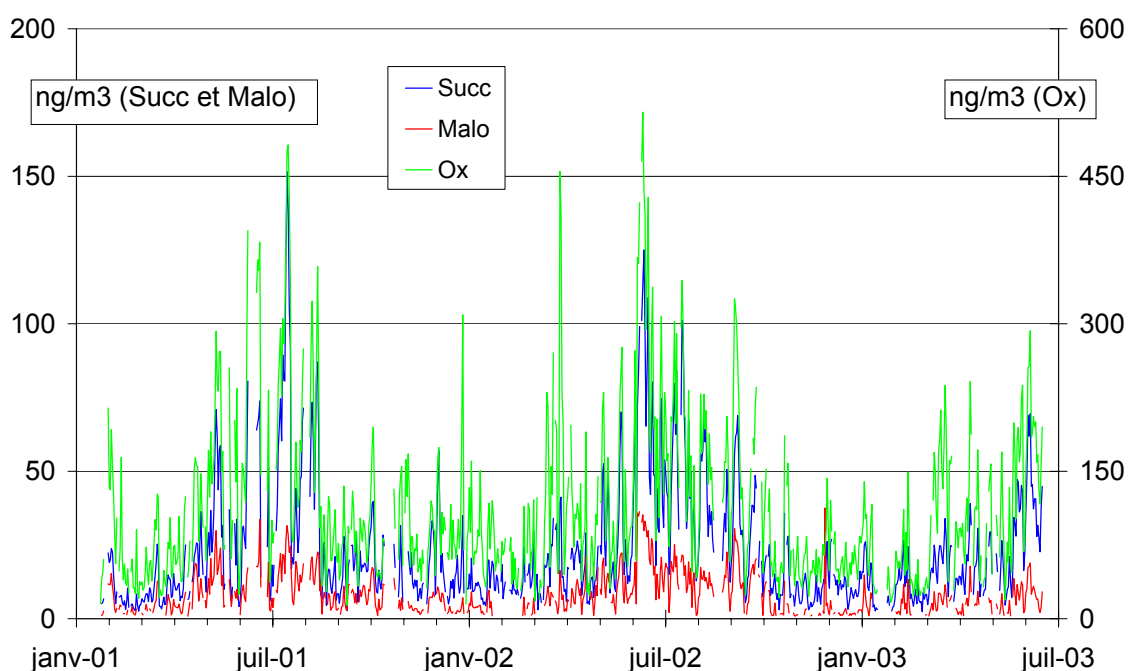


figure VI-5: Evolution des concentrations journalières d'oxalate, succinate et malate dans les PM₁₀ à St Jean de maurienne.

Les figures VI.5 et VI.6 présentent l'évolution des concentrations en acides oxalique, malonique et succinique aux deux sites pendant la période du SC. Les concentrations montrent des variations relativement fortes d'un jour sur l'autre, les maxima étant très ponctuels. On observe toutefois aux deux sites un cycle saisonnier bien marqué, avec pour chaque espèce des maximaux estivaux et des minima en hiver. Bien que non montrés, les

mêmes cycles sont observés pour les acides glutarique, malique et tartarique. L'hypothèse d'une source secondaire dominante expliquerait de manière satisfaisante les concentrations maximales en été. Les concentrations en hiver ne sont toutefois pas nulles, et une possible source primaire locale semble donc envisageable. Ces maxima estivaux sont en opposition de phase complète avec les maxima hivernaux constatés pour EC, et surtout OC. Les acides dicarboxyliques, qui sont une fraction de OC, se comporte donc de manière tout à fait différente de l'essentiel de la masse de OC. Les faibles valeurs hivernales nous indiquent donc qu'une source locale primaire, très visible pour OC et EC, ne semble pas prépondérante pour les acides dicarboxyliques mesurés dans notre étude par rapport aux sources estivales et probablement de moins grande proximité. Ces hypothèses sont rediscutées dans la suite de cette partie.

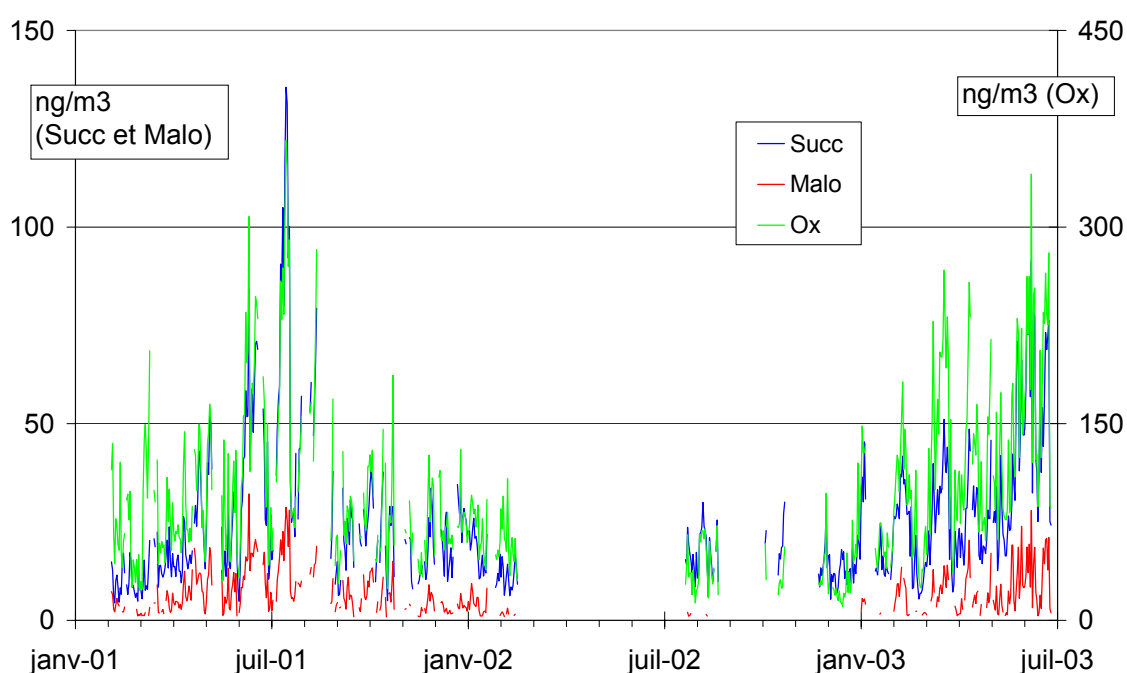


figure VI-6: Evolution des concentrations journalières d'oxalate, succinate et malate dans les PM₁₀ à Chamonix.

	Chamonix				St Jean de Maurienne			
	Glu	Succ	Mali	Malo	Glu	Succ	Mali	Malo
Ox	0,52	0,79	0,71	0,72	0,74	0,85	0,76	0,73
Glu		0,71	0,52	0,46		0,90	0,77	0,65
Succ			0,90	0,72			0,88	0,74
Mali				0,73				0,70

tableau VI-19: Coefficients de corrélation entre les différents acides dicarboxyliques mesurés dans les PM₁₀ aux deux sites.

Les concentrations des différents acides semblent évoluer de manière relativement corrélées entre elles. Ceci est confirmé par le tableau VI.2, où l'on voit que les coefficients de

corrélation des différentes concentrations en acides entre eux sont compris entre 0,46 et 0,90, la plupart étant supérieurs à 0,70. Ces corrélations fortes impliquent des sources (ou processus de formation) très communes pour ces espèces.

L'évolution des concentrations en oxalate en fonction de la température (figure VI.7) montre une nette augmentation des concentrations avec la température, à partir d'environ 15°C. On note aussi une très légère remontée des concentrations pour oxalate aux températures les plus faibles.

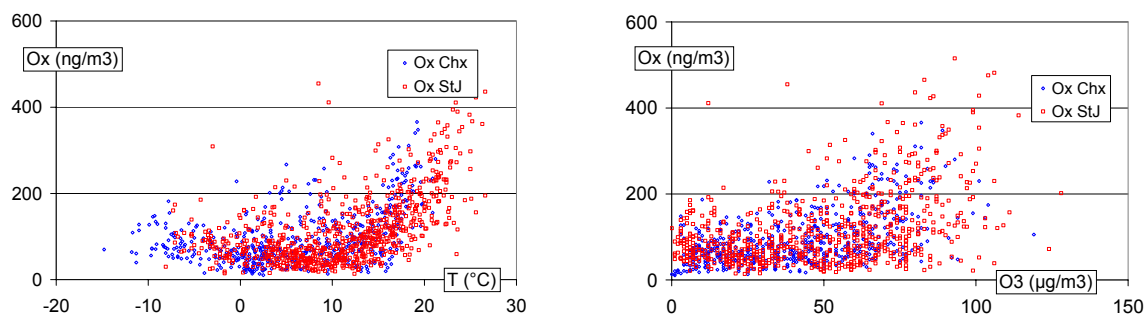


figure VI-7: Concentrations en oxalate à Chamonix et St Jean de Maurienne en fonction de la température (à gauche) et de l'ozone (à droite).

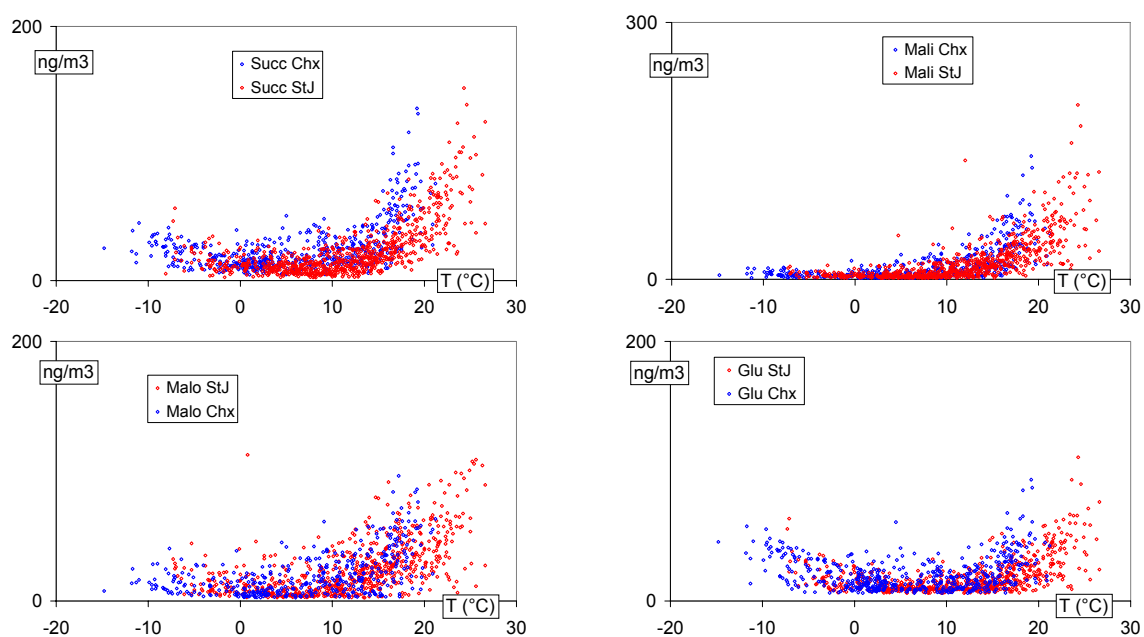


figure VI-8: Concentrations en succinate (à gauche) et malate (à droite) à Chamonix et St Jean de Maurienne en fonction de la température.

En ce qui concerne la tendance aux plus fortes températures, et afin de tester une source secondaire, on peut regarder l'évolution des concentrations en oxalate en fonction de l'ozone (figure VI.7). On constate que les plus fortes concentrations en oxalate (supérieures à 200 ng/m³) sont systématiquement accompagnées de fortes concentrations en ozone. Le

contraire n'est par contre pas vrai, et l'on constate aussi de fortes concentrations d'ozone avec de faibles concentrations d'oxalate. La dispersion des points est en fait beaucoup plus grande entre les nuages de points oxalate/température que oxalate/ozone. Toutefois, on a vu dans le chapitre III qu'il était probablement délicat de considérer l'ozone comme traceur de l'activité photochimique sur nos sites. Il est donc difficile de tirer une conclusion sur l'oxalate à partir de la comparaison avec l'ozone. L'interprétation des résultats en fonction de la température semblent cohérente, même pour des espèces semble-t-il très largement d'origine secondaire. On notera de plus que les acides dicarboxyliques (figure VI.8) mesurés lors de notre étude se comportent tous de la même manière que l'oxalate aux fortes températures. Malgré la dispersion des points, sur chaque site et pour chaque espèce, une rupture de pente est nette, et l'augmentation de concentrations se produit à une température d'environ 10 à 15°C.

Aux plus faibles températures, on constate par contre certaines différences. La légère remontée des concentrations est aussi visible pour le succinate et le malonate, elle semble plus marquée pour le glutarate et n'est pas visible pour le malate (figure VI.8). Une hypothèse pour expliquer cela est que ces espèces aient une source primaire visible en hiver, lorsque les conditions d'accumulation sont le plus favorable.

VI.2.3. Lien avec le trafic

Une source primaire d'acides dicarboxyliques a été proposée pour expliquer la remontée des concentrations aux plus basses températures. Nous pouvons tester les sources véhiculaires à l'aide du cycle hebdomadaire des concentrations. La figure VI.9 illustre les concentrations moyennes en oxalate selon le jour de la semaine pour chaque saison, normalisées par rapport à la moyenne sur la semaine, pour les deux sites. Les figures pour les autres diacides mesurés ne sont pas reproduites ici, mais on observe des comportements très proches de celui de l'oxalate. Il n'apparaît pas de cycle hebdomadaire, en particulier, pas en hiver. Il semble donc que la source PL n'ait pas une grande influence sur ces concentrations.

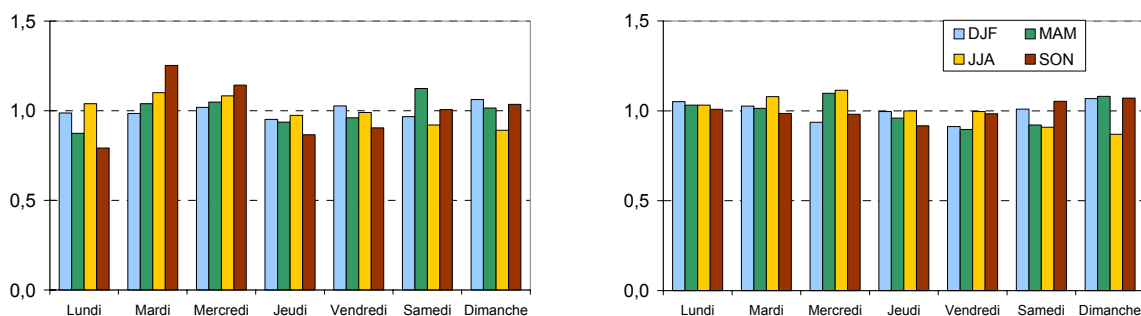


figure VI-9: Concentrations moyennes en oxalate selon le jour de la semaine pour chaque saison, normalisées par rapport à la moyenne sur la semaine (Chamonix à gauche, St Jean de Maurienne à droite).

Nous pouvons aussi tester le rapport des concentrations C3/C4 (malonique/succinique), discuté dans le paragraphe I.2.7.2. La figure VI.10 montre le rapport

C3/C4 selon le jour de la semaine pour chaque saison, normalisées par rapport à la moyenne sur la semaine, sur les deux sites. On constate qu'à Chamonix, un cycle hebdomadaire apparaît nettement en hiver et automne et beaucoup moins pendant les deux autres saisons. En hiver et automne, donc, le rapport est maximal le mardi en automne et le mercredi en hiver, et minimal les samedis et dimanches. A St Jean de Maurienne, un tel cycle est moins visible, et même s'il semble exister, il est trop faible pour être interprété comme tel. Le cycle constaté pendant les saisons froides à Chamonix semble montrer que le rapport C3/C4 est probablement lié au trafic PL sur ce site. Toutefois, on ne constate pas le même lien à St Jean de Maurienne, où pourtant, nous avons vu que les espèces primaires (voir paragraphe IV.3 et V.3.3) étaient liées sur les deux sites au trafic PL. Nous n'avancerons pas d'hypothèse pour expliquer cette contradiction, mais noterons en conclusion que dans notre étude, le rapport C3/C4 ne se comporte pas comme un traceur direct de la source PL, en accord avec les conclusions du paragraphe I.2.7.2.

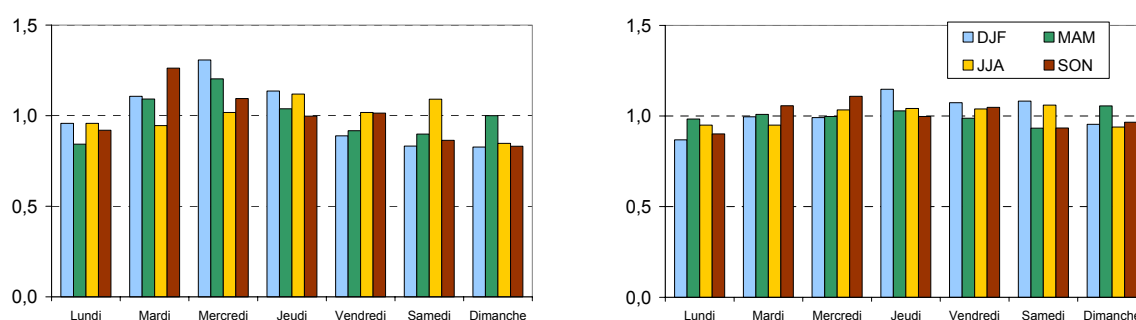


figure VI-10: Rapport C3/C4 selon le jour de la semaine pour chaque saison, normalisées par rapport à la moyenne sur la semaine (Chamonix à gauche, St Jean de Maurienne à droite).

VI.2.4. Lien avec le potassium soluble

r^2	OC	EC	Ox	Glu	Succ	Mali	Malo
Chamonix	0,84	0,68	0,16	0,81	0,52	0,22	0,02
St Jean de Maurienne	0,59	0,38	0,29	0,19	0,26	0,12	0,02

tableau VI-20: Coefficient de régression linéaire obtenus entre le potassium soluble et chaque espèce à St Jean de Maurienne et à Chamonix pour les températures les plus basses (Tmax = 0°C et N = 100 environ à Chamonix; Tmax = 4°C et N = 150 environ à St Jean de Maurienne).

Afin de tester la source de combustion biomasse comme source primaire d'acides dicarboxyliques en hiver, le tableau VI.3 présente les coefficients de régressions linéaires obtenus entre les concentrations en potassium soluble et les concentrations en OC, EC et acides dicarboxyliques à St Jean de Maurienne et à Chamonix pour les températures les plus basses (c'est-à-dire inférieures à 0°C à Chamonix, et inférieures à 4°C à St Jean de

Maurienne). Globalement, les coefficients sont plus faibles pour les diacides que pour OC et EC, et inférieurs à 0,3. On note tout de même que les acides succiniques et surtout glutariques présentent une certaine corrélation avec K^+ , uniquement à Chamonix. Ainsi, il semble que la source de combustion soit une source de ces deux espèces. Le fait que l'on observe cette corrélation uniquement sur le site de Chamonix pourrait être la conséquence d'une influence globalement plus forte des sources de combustion qu'à St Jean de Maurienne.

VI.2.5. Relation entre les deux sites

Afin de comparer les concentrations journalières d'acides dicarboxyliques, le tableau VI.4 présente les coefficients de régression linéaire obtenus pour chaque espèce entre les concentrations des deux sites. On observe globalement de bonnes corrélations sites, indiquant des processus de formation dont l'intensité varie de manière assez commune aux deux sites. Les coefficients de corrélations pour les acides dicarboxyliques sont largement supérieurs à ceux observés pour EC et OC, qui sont essentiellement primaires et produits localement (voir chapitre V). Ceci est très cohérent avec une source secondaire importante pour ces espèces, guidée par des conditions régionales de production.

	OC	EC	Glu	Succ	Mali	Malo	Ox	AO	AO/OC
r^2	0,53	0,45	0,59	0,80	0,80	0,62	0,59	0,72	0,78

tableau VI-21: Coefficient de régression linéaire obtenues pour chaque espèce entre les valeurs mesurées à St Jean de Maurienne et à Chamonix.

Plus précisément, on observe de très bonnes corrélations pour le succinate et le malate, et sensiblement moins bonne pour l'oxalate, le glutarate et le malonate. Une hypothèse pour expliquer cela est que ces 3 dernières espèces connaissent une source primaire locale plus importante que les deux autres. Toutefois, le coefficient de régression reste supérieur à celui de EC notamment, confirmant que cette source primaire, si elle est relativement importante, n'est pas prépondérante. La somme des masses des acides dicarboxyliques (AO) a un comportement intermédiaire entre toutes ces espèces. Nous l'utilisons donc dans le paragraphe suivant pour décrire le comportement global des acides dicarboxyliques par rapport à OC.

VI.2.6. Lien avec OC

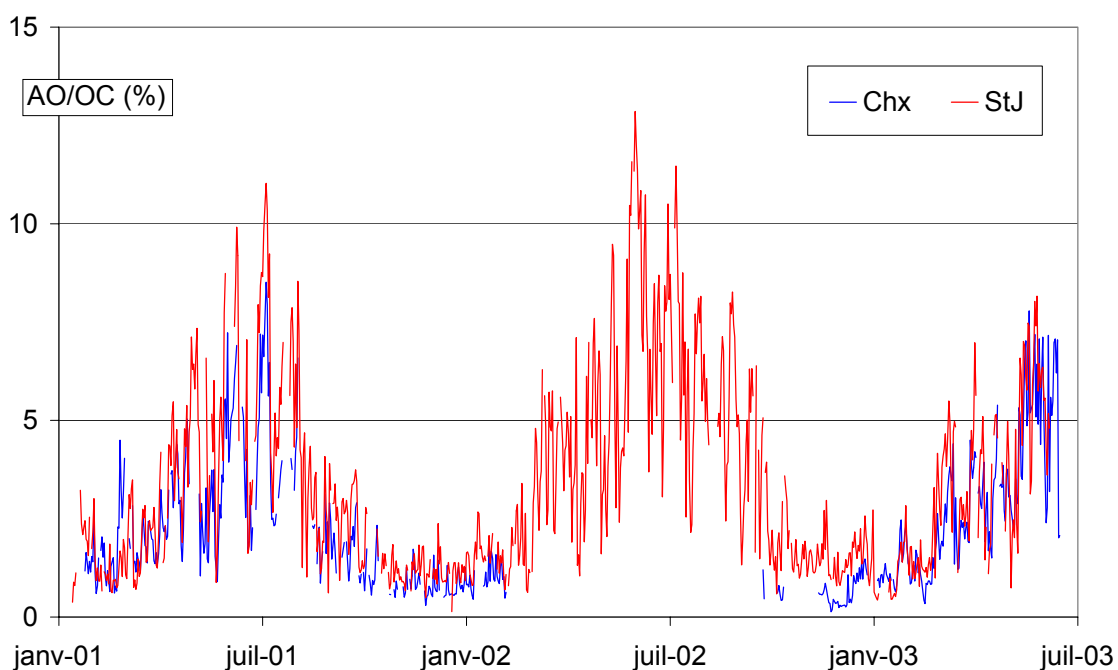


figure VI-11: Evolution de la fraction de OC représentée par les acides dicarboxyliques.

La contribution à OC de la somme AO des acides dicarboxyliques (figure VI.11) montre un cycle saisonnier très net. Elle représente une faible fraction de OC en hiver, environ 1% aux deux sites, et peut dépasser 12% en été à St Jean et 7% à Chamonix. L'évolution de cette fraction en fonction de la température (figure VI.12) montre deux choses.

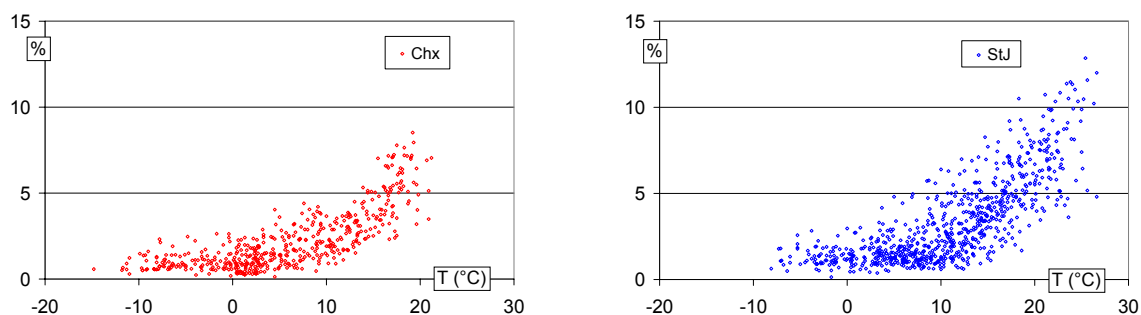


figure VI-12: Evolution du rapport AO/OC à Chamonix (à gauche) et St Jean de Maurienne (à droite) en fonction de la température.

D'abord, aux basses températures, on ne constate pas, comme pour les concentrations de certains acides, une remontée de la contribution. Cela montre que la remontée des concentrations de ces espèces est bien due à une augmentation de l'accumulation vers les basses températures plutôt qu'à une intensification des sources. Cette contribution est relativement stable entre les températures minimales et 10°C environ.

Aux plus hautes températures, par contre, on constate que le rapport AO/OC est nettement croissant avec la température. Cela montre que la production secondaire d'acides dicarboxyliques à ces températures n'est pas locale, et à mesure que les conditions d'accumulation se dégradent, le rapport AO/OC augmente. On note tout de même des différences entre les deux sites, avec des valeurs maximales plus fortes à St Jean de Maurienne, et une dispersion des points plus grande. Si les valeurs maximales plus fortes à St Jean de Maurienne peuvent s'expliquer assez simplement par le fait de sources locales de OC moins fortes qu'à Chamonix, et donc au final moins de OC "local", il est plus délicat d'interpréter ou d'expliquer la différence dans la dispersion des points. On notera seulement que malgré cela, la corrélation du rapport AO/OC entre les deux sites est tout de même forte, ($r^2 = 0,78$), et meilleure que pour AO seul ($r^2 = 0,72$).

Une synthèse et une conclusion sur ces résultats est présentée dans le dernier paragraphe de ce chapitre.

VI.3. Fraction secondaire de OC

Il n'existe pas de méthode analytique permettant de déterminer la fraction secondaire du carbone organique. Les méthodes de calcul actuellement utilisées sont brièvement décrites dans le paragraphe I.2.5. Le but de ce paragraphe est d'utiliser la méthode qui considère le rapport OC/EC d'une série de données (Turpin et al., 1991). On recherche le rapport OC/EC minimal, qui correspondrait à l'état le plus primaire possible (proche des conditions à l'émission) de la matière carbonée, pour le site et la période considérés. Les résultats obtenus grâce à cette méthode dans la littérature, ainsi que les fortes hypothèses consenties, sont décrits en détail dans le paragraphe I.2.5.

En particulier, l'une des hypothèses est que le profil OC/EC des sources est constant durant la période étudiée. Nous avons observé dans le chapitre précédent que ce rapport évoluait fortement sur nos sites durant la période étudiée. De plus, nous avons à plusieurs reprises émis et utilisé le fait que ce rapport traçait en partie l'évolution des sources. Le rapport primaire OC/EC moyen caractéristique de l'ensemble des sources influant les concentrations en OC et EC sur nos sites n'est donc pas constant.

La principale question que l'on se pose ici est donc de savoir si le calcul de OC secondaire à partir de ce ratio donne un résultat "cohérent" sur une série de données plus longue que celle pour lesquelles cette méthode a été appliquée dans la littérature, et pour lesquelles les auteurs supposent la validité de l'ensemble des hypothèses.

VI.3.1. Calcul de OC secondaire

Certains auteurs déterminent le rapport OC/EC primaire en fonction des conditions d'activité photochimique faible (absence de soleil, niveaux d'ozone faibles), comme Turpin et al. (1995). Toutefois, Strader et al. (1999) font remarquer que ces conditions n'empêchent pas l'accumulation d'AOS sur plusieurs jours. Nous avons donc choisi d'appliquer une méthode proche de celle prescrite par Strader et al. (1999) et de calculer un rapport OC/EC minimal à partir des 5% de valeurs de ce rapport les plus faibles durant l'ensemble de notre étude pour chaque site. Les tableaux VI.5 et VI.6 récapitulent certaines caractéristiques moyennes pour les journées où OC/EC est minimal. Les valeurs obtenues sont de $2,8 \pm 0,2$ et $3,1 \pm 0,4$ resp. à Chamonix et St Jean de Maurienne. Ce rapport est relativement proche de celui déterminé par Strader et al. (1999), pour une zone semi urbaine en Californie (OC/EC=2,4), mais un peu plus éloigné de celui déterminé par Castro et al. (1998) (OC/EC=1,1 en zone urbaine et OC/EC=1,5 en zone rurale). Les ratios primaires déterminés sur nos sites sont donc dans la gamme haute par rapport à ceux proposés dans d'autres études.

Chx	5% OC/EC minimal		total	
OC/EC	2,8	(0,2)	5,7	(1,9)
OC	10,8	(3,6)	9,0	(5,2)
EC	3,8	(1,3)	1,9	(1,4)
T	2,1	(3,0)	7,1	(7,5)
O₃	22,2	(16,3)	43,4	(25,5)

tableau VI-22: Caractéristiques moyennes des 5% de journées où OC/EC est minimal (39 valeurs) comparées aux valeurs moyennes sur l'ensemble du suivi continu à Chamonix. Les concentrations sont en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, les températures en $^{\circ}\text{C}$. Les valeurs entre parenthèses sont les écarts types à la moyenne.

StJ	5% OC/EC minimal		total	
OC/EC	3,1	(0,4)	8,4	(4,3)
OC	8,2	(2,4)	6,3	(3,1)
EC	2,7	(1,0)	0,9	(0,7)
T	5,3	(3,9)	10,9	(7,4)
O₃	15,2	(17,4)	47,7	(27,8)

tableau VI-23: Caractéristiques moyennes des 5% de journées où OC/EC est minimal (39 valeurs) comparées aux valeurs moyennes sur l'ensemble du suivi continu à St Jean de Maurienne. Les concentrations sont en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, les températures en $^{\circ}\text{C}$. Les valeurs entre parenthèses sont les écarts types à la moyenne.

Ces tableaux nous permettent de vérifier si les ratios $\text{OC}/\text{EC}_{\text{prim}}$ calculés correspondent à des conditions d'activité photochimique faibles, et de commenter les conditions générales dans lesquelles le ratio primaire apparaît.

D'abord, le ratio OC/EC_{prim} est relativement plus élevé à St Jean de Maurienne qu'à Chamonix. Ceci est en accord avec des sources de combustion systématiquement moins locales à St Jean de Maurienne qu'à Chamonix, et en accord avec les rapports moyens OC/EC sur l'ensemble de l'étude aux deux sites. Aux deux sites, OC est un peu plus élevé que la moyenne, alors que EC est 2 fois plus élevé que la moyenne pour les 5% de valeurs utilisées. Le rapport minimal n'apparaît donc pas en cas de faibles concentrations d' OC mais pour les fortes concentrations de EC , indiquant une forte influence des sources de combustion autres que les combustions de biomasse. En considérant l'ozone comme un indicateur de l'activité photochimique (bien que cela soit discutable, voir paragraphe III.1.2.1), on observe que le rapport minimal est bien observé en moyenne pour des concentrations d'ozone faible sur les deux sites par rapport aux moyennes annuelles. Enfin, la température moyenne à laquelle apparaissent ces valeurs minimales du ratio OC/EC sont plus faibles que la moyenne, bien que les températures ne soient tout de même pas minimales.

Il semblerait donc que les conditions où le ratio OC/EC est minimal correspondent en première approximation à un consensus entre minima de photochimie et minima d'accumulation, conditions ne favorisant donc pas la présence d'espèces secondaires, à priori.

VI.3.2. Caractéristiques générales des concentrations en OC secondaire

Les rapports OC/EC primaires ayant été déterminés, nous pouvons calculer le fractionnement OC primaire / secondaire. Pour chaque valeur journalière de OC , il vient :

$$\text{A Chamonix : } OC_{\text{secondaire}} = OC - 2,8 * EC$$

$$\text{A St Jean : } OC_{\text{secondaire}} = OC - 3,1 * EC$$

Rappelons ici dans un premier temps, le but de cette partie n'est pas d'interpréter les résultats, mais d'analyser leur cohérence afin de critiquer les hypothèses faites pour ce calcul.

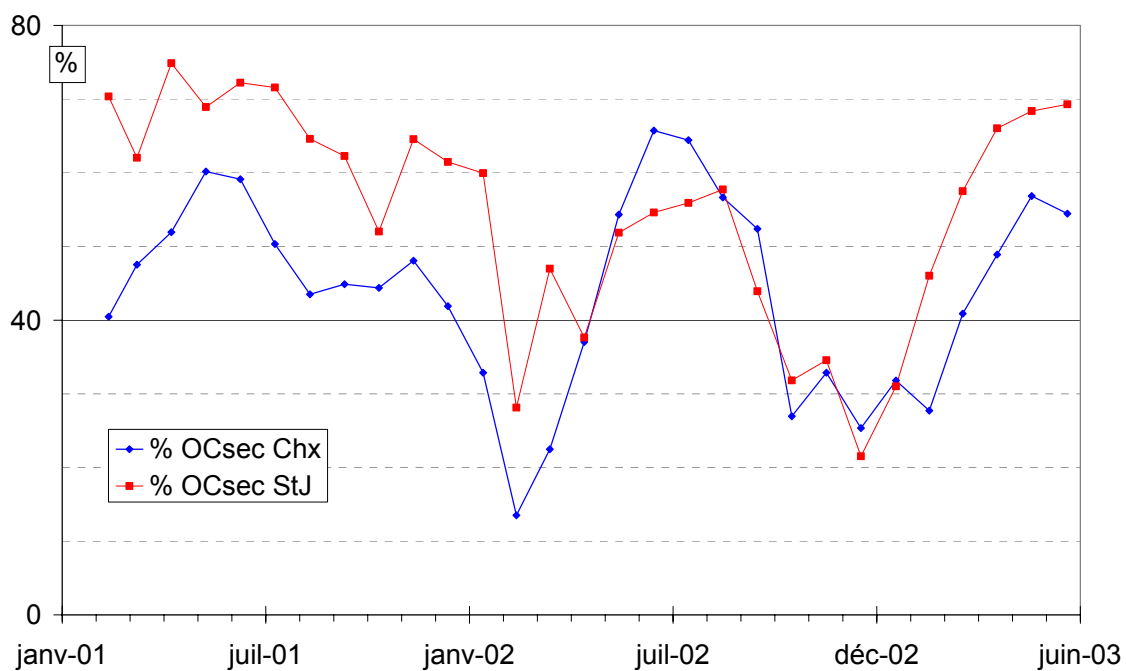


figure VI-13: Evolution (moyenne mensuelle) du pourcentage de OC secondaire dans OC total à Chamonix et St Jean de Maurienne.

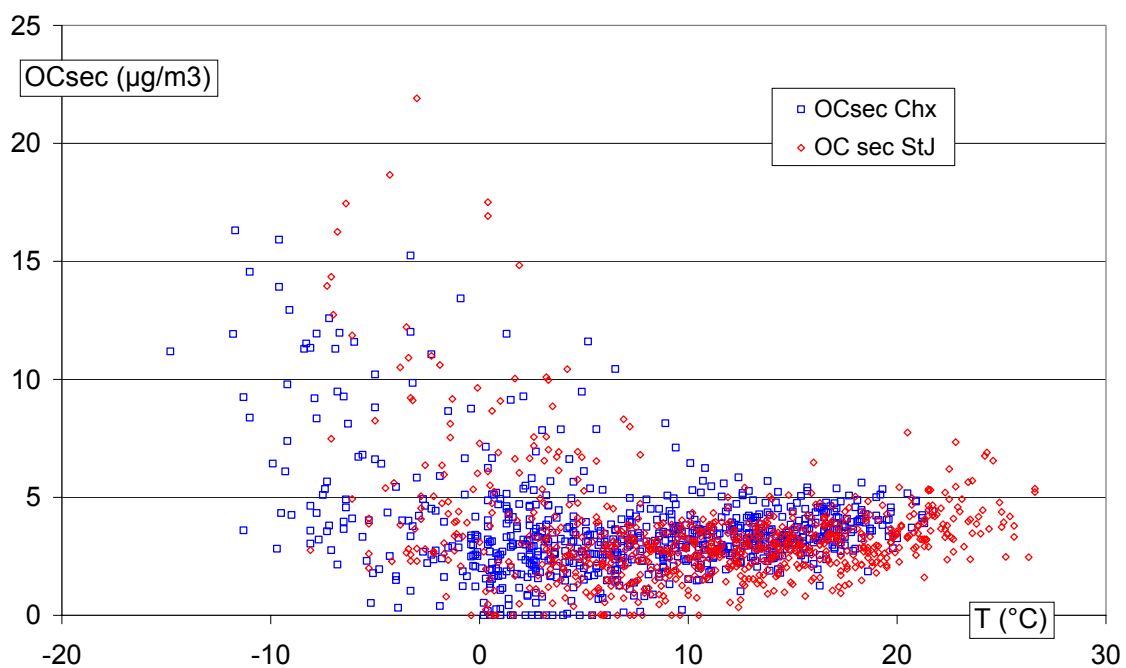


figure VI-14: Concentrations en OC secondaire en fonction de la température à Chamonix et St Jean de Maurienne.

La figure VI.13 présente la fraction de OC secondaire déterminée par ce calcul, en moyenne mensuelle. La moyenne mensuelle de la fraction secondaire de OC est globalement maximale en été (environ 70% et 60% à St Jean de Maurienne et Chamonix resp.), minimale en hiver (30% et moins à Chamonix), et généralement supérieure à St Jean de Maurienne qu'à

Chamonix. Ce résultat pourrait sembler cohérent avec une production secondaire maximale en été et à St Jean de Maurienne. Il est aussi tout à fait dans la gamme des résultats publiés dans la littérature (voir paragraphe I.2.5.3).

Si l'on regarde maintenant les concentrations absolues en OC secondaire en fonction de la température (figure VI.14), on note que ces concentrations sont très largement maximales pour les températures les plus faibles, et seulement une faible remontée des concentrations aux fortes températures. Intéressons nous à ces deux tendances :

Fortes températures :

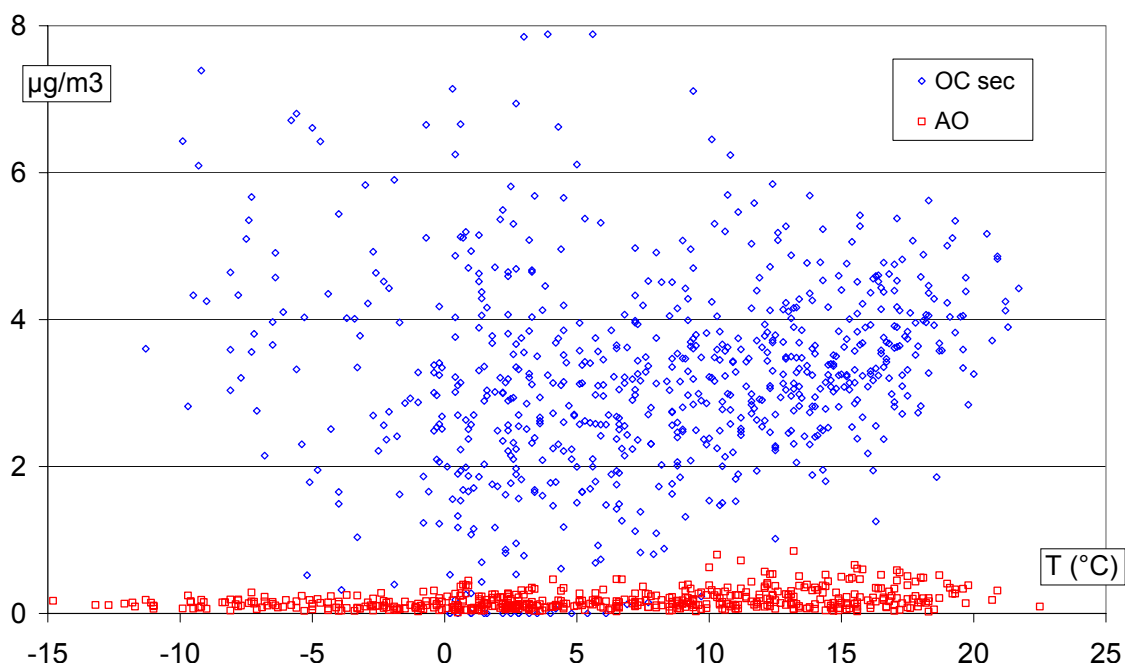


figure VI-15: Concentrations en OC secondaire et AO en fonction de la température à Chamonix.

Le résultat obtenu aux fortes températures est a priori cohérent, dans la mesure où la production d'espèces organiques secondaires augmenterait avec celle-ci. On peut en partie vérifier ce résultat en comparant cette masse d'OC secondaire à la somme des acides dicarboxyliques (figure VI.15 et VI.16), très probablement d'origine secondaire (voir paragraphe précédent). Là encore, la masse de OC secondaire n'est pas incohérente avec l'augmentation de masse des acides dicarboxyliques.

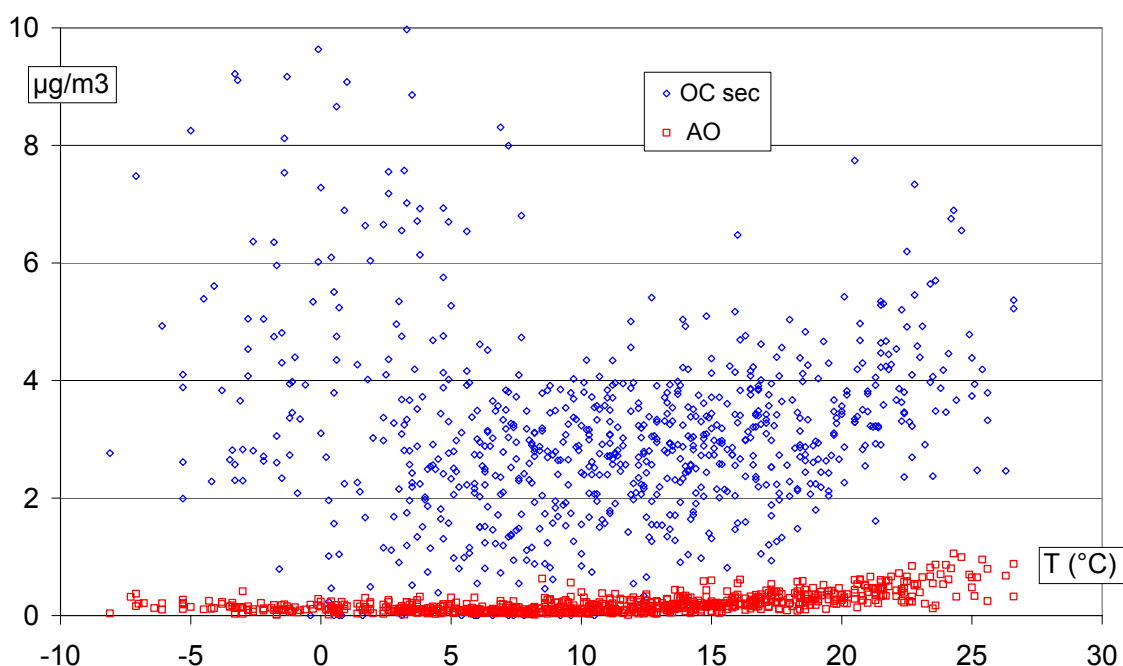


figure VI-16: Concentrations en OC secondaire et AO en fonction de la température à St Jean de Maurienne.

Faibles températures :

La masse de OC secondaire augmente de manière très forte aux plus basses températures. Bien que la production d'aérosol organique secondaire aux températures inférieures à 0°C soit peu renseignée dans la littérature (voir paragraphe I.2.3.2.3), il paraît assez invraisemblable qu'une telle production puisse être réelle. Ce maximum est conceptuellement plus cohérent avec une évolution des sources aux plus faibles températures. L'hypothèse de l'augmentation de l'influence de la source de combustion de biomasse vers les basses températures, déjà largement évoquée précédemment, semble par exemple beaucoup plus réaliste pour expliquer l'augmentation observée du rapport OC/EC.

VI.3.3. Conclusion

L'hypothèse que le rapport OC/EC primaire soit constant est donc visiblement tout à fait fautive pour notre série de données. Elle entraîne des résultats incohérents pour la gamme des températures faibles. On peut alors se demander si ce que l'on observe aux plus fortes températures a un sens. En effet, nous avons émis l'hypothèse dans le paragraphe V.3.4.4, à travers l'utilisation du potassium soluble, que les sources de combustion de biomasse pourraient influencer le rapport OC/EC aux plus fortes températures. Bien que moins drastique qu'aux faibles températures, il est donc tout à fait possible qu'un changement de sources primaires explique au moins une partie du OC secondaire calculé aux fortes températures. De même, sur des études plus courtes dans le temps, ou les profils d'émissions de OC et EC varient dans une moindre mesure que sur nos sites, on peut facilement imaginer que l'hypothèse du rapport

OC/EC primaire constant soit aussi fausse. L'amplitude de l'erreur serait cependant trop faible pour donner des concentrations en OC secondaires aberrantes.

VI.4. Fraction soluble de OC

Contrairement à la fraction secondaire de OC, qui est calculée, la fraction soluble est mesurée. La technique utilisée, ainsi que le mode opératoire sont décrits dans le chapitre III et l'annexe A. Un état des lieux sur les connaissances de la fraction soluble a été proposé dans la partie I.2.6. Le but de ce paragraphe est de décrire les caractéristiques générales et l'évolution de WSOC, d'apporter quelques éléments sur ces sources, et sur sa contribution à OC. Afin de mieux contraindre et comprendre ces caractéristiques, nous confronterons les données de WSOC à la température, et aux concentrations en acides dicarboxyliques et en potassium soluble. Notons aussi que nous ne pourrions pas tester la source primaire PL, car le pas d'échantillonnage "reconstitué" de WSOC ne permet pas d'estimer si WSOC suit un cycle hebdomadaire.

VI.4.1. Caractéristiques générales des concentrations en OC soluble

Les concentrations moyennes de WSOC et leurs contributions moyennes à OC sont présentées dans le tableau VI.7. Il faut cependant rappeler que les périodes sur lesquelles WSOC a été analysé ne sont pas identiques pour les deux sites. En effet, quasiment la totalité des échantillons ont été analysés pour le site de St Jean de Maurienne, soit 637 échantillons journaliers, regroupés en 277 échantillons analysés, alors qu'à Chamonix, seul 142 échantillons journaliers ont été regroupés en 104 échantillons analysés. De plus, les périodes représentées par ces analyses à Chamonix couvrent environ 1 mois de l'été 2001 et 4 mois entre les hivers 2002 et 2003. Elles ne sont donc pas représentatives de l'ensemble de la période du suivi. Notons enfin, donc, que chaque valeur de WSOC présentée dans la suite de ce paragraphe représente 1 ou la somme de 2 ou 3 jours successifs d'échantillonnage. Les concentrations et températures auxquelles sont comparées ces données ont été moyennées sur les même pas de temps.

	WSOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	WSOC/OC (%)	N
Chamonix	7,9 (3,0)	60 (11)	104
St Jean de Maurienne	4,7 (1,8)	69 (12)	277

tableau VI-24: Concentrations moyennes en WSOC et contribution moyenne de WSOC à OC. N est le nombre d'échantillons analysés pour WSOC. L'écart type à la moyenne est donné entre parenthèse.

Les moyennes calculées pour St Jean de Maurienne sont par contre représentatives de l'ensemble de la période du suivi continu. Sur ce site, la concentration moyenne de WSOC est de $4,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, et représente pratiquement 70% de OC. La concentration moyenne de WSOC

est dans la gamme de celles mesurées sur d'autres sites, récapitulées et commentées dans le paragraphe I.2.6 (ce tableau étant reproduit ci-dessous pour faciliter la comparaison). Le rapport WSOC/OC moyen de 69% à St Jean de Maurienne semble par contre dans la gamme haute des valeurs que l'on trouve dans la littérature.

Site	Dates	N	WSOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	WSOC / OC ou TC (%)	Ref
Tokyo, Japon (urbain)	Hiver 1992	2	3,2 - 3,4	28 – 32 % de TC	1
	Eté 1992	2	21,3 - 23,2	32-55 % de TC	1
Suède (site naturel),	Juin/juillet 96	5	1,7	77 % de OC	2
K-Puszt, Hongrie (rural),	Juillet/août 96	5	2,4	48 % de OC	2
Italie (Urbain)	Septembre 96	6	4,0	65 % de OC	2
Vallée de Pô, Italie (Urbain)	Jan/Fev 98	9	7,1	47 % de OC	3
	Mar/Avr 98	10	2,3	49 % de OC	
	Mai/Sep 98	9	1,4	50 % de OC	
	Oct/Nov 98	4	3,4	47 % de OC	
	Dec//Fev 98-99	4	5,7	38 % de OC	
	Mar/Avr 99	4	2,4	38 % de OC	
Jungfrauoch, Suisse (site d'altitude)	été 1998	8	0,63	60 % de OC	4
K-Puszt, Hongrie (rural)	été 1998	22	4,8	63 % de OC	
St Louis (mid-west, site urbain)	Juin 2003		2,87	64 % de OC	5
	Aout 2003	*	2,40	61 % de OC	
	Octobre 2003		1,33	31 % de OC	
Paris (bordure de périphérique)	Août-Oct. 1997	4	4,4	12,4 % de OC	6

Tableau I.9: Fraction soluble de la matière organique atmosphérique pour différentes études. N: nombre d'échantillons. 1: Sempere et Kawamura, (1994). 2: Zappoli et al. (1999). 3: Decesari et al. (2001). 4: Krivacsy et al. (2001). 5 : Sullivan et al. (2004). 6 : Ruellan et Cachier (2001). * : système de mesure en continu.

Les figures VI.17 et VI.18 montrent l'évolution des concentrations en WSOC et de leur contribution à OC. Ce type de courbe, à notre connaissance, n'existe pas dans la littérature, et doit donc être comparée aux valeurs du tableau I.9. A St Jean de Maurienne, les concentrations montrent un assez net cycle saisonnier, malgré le peu d'échantillons analysés durant l'hiver 2003. Les concentrations sont généralement comprises entre 3 et $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ en été, et jusqu'à $12\mu\text{g}/\text{m}^3$ en hiver. A Chamonix, et bien que le nombre d'échantillons analysés soit trop faible pour établir avec certitude des cycles saisonnier, les valeurs sont tout à fait comparables à celles mesurées à St Jean de Maurienne, à la fois en terme de concentration et de synchronisation. Il est donc probable que WSOC suit le même cycle saisonnier sur les deux sites.

Ces cycles saisonniers sont de plus cohérents avec celui observé dans la vallée du Pô par Decesari et al. (2001) sur un site urbain. Il est par contre inverse à celui observé à Tokyo (Sempéré et Kawamura, 1994), avec notamment des concentrations estivales de l'ordre de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Cependant, cette étude repose sur 4 échantillons, et le caractère très spécifique du site d'étude a aussi été remarqué sur les concentrations en acide dicarboxyliques, en particulier l'oxalate, extrêmement élevées.

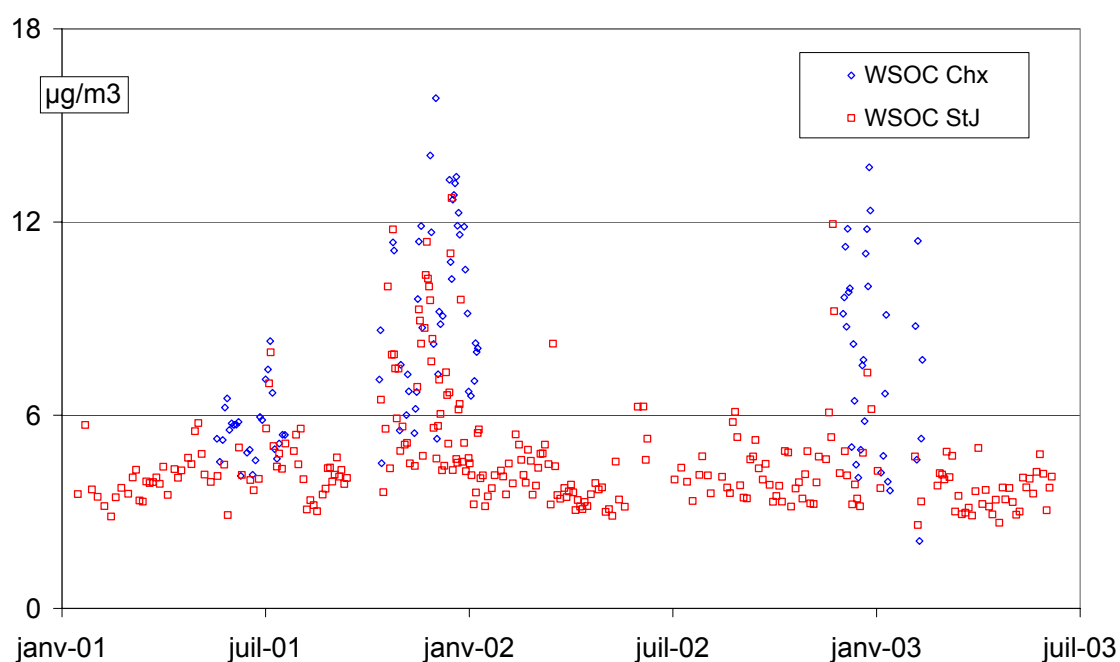


figure VI-17: Concentrations en WSOC mesurées à Chamonix et St Jean de Maurienne.

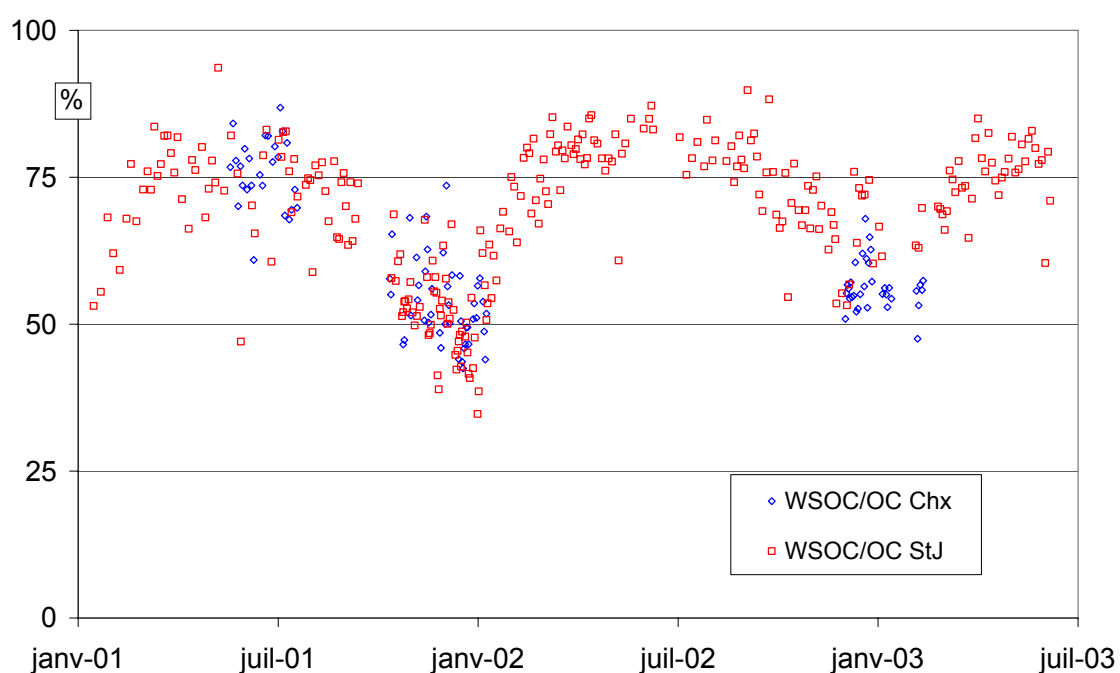


figure VI-18: Contribution de WSOC à OC à Chamonix et St Jean de Maurienne.

En ce qui concerne l'évolution du rapport WSOC/OC, on observe à St Jean de Maurienne un cycle saisonnier inverse à celui des concentrations en WSOC, avec des valeurs maximales en été, autour de 80%, et un minimum bien prononcé en hiver, avec des valeurs pouvant être inférieures à 50%. Comme pour les concentrations, il semble aussi que le rapport WSOC/OC à Chamonix suive le même schéma qu'à St Jean de Maurienne. L'augmentation de concentrations en WSOC en hiver est donc en proportion plus faible que l'augmentation de OC. Ce cycle est plus marqué que celui observé dans la vallée du Pô par Decesari et al. (2001), où les valeurs moyennes été-hiver oscillent entre 38 et 50%. Ce cycle annuel est cohérent avec une solubilité plus grande des espèces oxydées (secondaires) en été. Toutefois, il semble que la production d'espèce secondaire soit faible sur nos sites.

Une grande part de OC est soluble, même en hiver, où WSOC sur les deux sites reste généralement supérieure à 50% de OC. Nous avons toutefois vu dans le chapitre précédent que les sources primaires de OC semblaient très importantes, et en particulier dominantes en hiver. Ces deux remarques sont contradictoires avec l'hypothèse que WSOC est principalement secondaire (voir paragraphe I.2.6). De plus, les fractions solubles de OC sont assez équivalentes sur les deux sites, alors que nous avons vu que OC semble plus "frais" sur le site de Chamonix. Il faut donc envisager sur nos sites soit qu'une partie importante de OC primaire soit soluble, ou alors qu'il existe une source de OC secondaire importante. Cette dernière source pourrait être la condensation d'espèces semi-volatiles aux basses températures, mais là encore, nous manquons d'arguments pour étayer ou infirmer cette hypothèse, et il nous est difficile d'aller plus loin. En ce qui concerne l'hypothèse qu'une fraction importante de OC primaire pourrait être soluble, l'étude de Ruellan et Cachier (1999) montre que les émissions véhiculaires de OC sont très peu solubles (voir tableau I.9). Cette source ne paraît donc pas pouvoir expliquer nos observations. Par contre, des rapports WSOC/OC élevés ont été mesurés en atmosphère réelle dans des panaches de feux de biomasse en Amazonie, (Graham et al., 2002, voir paragraphe I.2.6) et cette source pourrait en grande partie expliquer nos observations.

VI.4.2. Facteur d'évolution de OC soluble

La figure VI.19 montre l'évolution des concentrations en WSOC en fonction de la température sur les deux sites. Cette figure confirme ce qui a déjà été remarqué précédemment, c'est-à-dire la hausse des concentrations en WSOC en fonction de la baisse des températures. On constate aussi sur cette courbe une très légère tendance à la hausse vers les plus fortes températures.

Afin d'examiner plus en détail le comportement de WSOC, nous abordons les concentrations en WSOC sous deux angles, d'abord en analysant ses variations en fonction de

la somme des acides carboxyliques, car il forment une fraction de WSOC. Ensuite, une source de combustion de biomasse ayant été envisagée dans le paragraphe précédent, la confrontation des données de WSOC avec celles de potassium soluble nous permettra d'apporter quelques éléments supplémentaires concernant cette hypothèse.

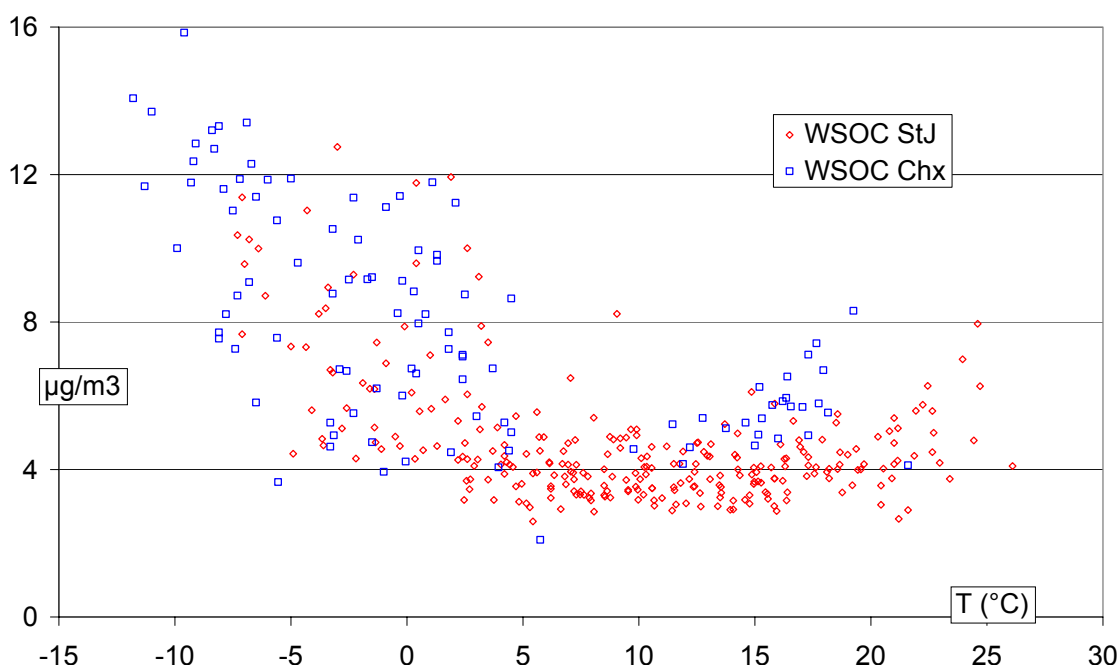


figure VI-19: Concentrations en WSOC mesurées à Chamonix et St Jean de Maurienne en fonction de la température moyenne.

VI.4.2.2. WSOC et acides dicarboxyliques

La figure VI.20 montre l'évolution des concentrations en WSOC en fonction de la concentration en acides dicarboxyliques (AO) mesurés lors de notre étude. Cette évolution montre en fait deux tendances bien distinctes, sur les deux sites, et ces deux tendances peuvent être facilement séparées en se basant sur la température. A moins de 1°C près, la meilleure séparation est obtenue en distinguant les tendances de part et d'autre de 7°C à St Jean de Maurienne, et 3°C à Chamonix. Ces deux tendances très nettes indiquent que la composition de WSOC en acides dicarboxyliques est différente aux fortes et aux basses températures. Bien que les acides dicarboxyliques ne représentent qu'une partie de WSOC, il est clair que les processus de formation de WSOC sont probablement différents entre ces gammes de températures. Decesari et al. (2001) proposent une caractérisation des échantillons en 3 catégories : composés neutres, mono- et di-acides, et poly-acides lors de son étude en Italie. Les auteurs remarquent certaines différences dans la composition des échantillons, mais pas de grandes divergences. La principale différence est la plus grande proportion d'acide mono et dicarboxyliques en été par rapport aux autres saisons. Notre résultat est donc en accord avec celui de Decesari et al. (2001).

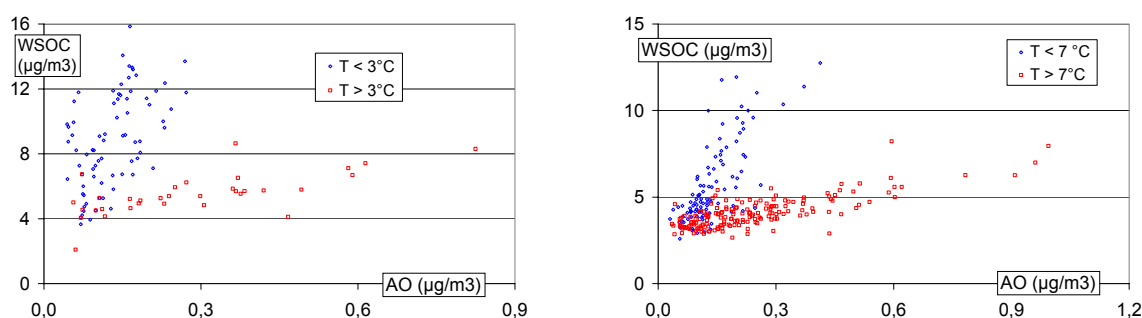


figure VI-20: Concentrations en WSOC mesurées à Chamonix (à Gauche) St Jean de Maurienne (à droite) en fonction de la masse d'acides dicarboxyliques (AO), et pour des températures inférieures et supérieures à 3 et 7°C respectivement sur chaque site.

Notons de plus que la différence de température à laquelle apparaît la césure entre les deux tendances est d'environ 4°C. Il est curieux de constater que cet écart de température, relativement précis tout de même, est également l'écart de température moyen entre les deux sites sur l'année, et que cet écart est relativement stable. Bien que complètement hypothétique, cela pourrait plaider en faveur d'un processus de formation secondaire des acides dicarboxyliques guidé par des conditions photochimique et thermodynamiques ayant un caractère régional et non local.

VI.4.2.3. WSOC et potassium soluble

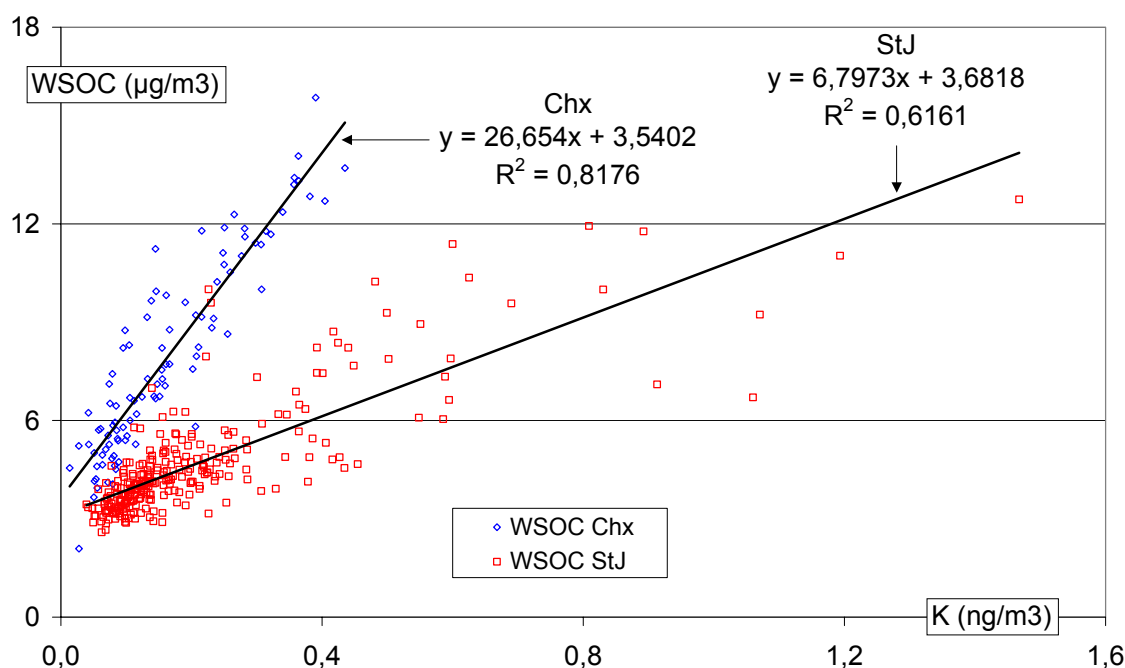


figure VI-21: Concentrations en WSOC mesurées à Chamonix et St Jean de Maurienne en fonction de la concentration en potassium soluble.

La figure VI.21 montre l'évolution des concentrations en WSOC en fonction de celles en potassium soluble. On observe une bonne corrélation entre les données sur les deux sites,

meilleure à Chamonix qu'à St Jean de Maurienne. En fait, les coefficients de corrélation entre WSOC et K^+ et OC et K^+ (voir paragraphe V.3.4.4) sont les mêmes pour chaque site. On observe aussi un rapport semblable entre les pentes des droites, avec un facteur 4 entre les deux sites. La relation entre WSOC et K^+ montre, sur les deux sites, que les combustions de biomasse sont probablement une source importante de WSOC. Il semble donc qu'il existe sur nos sites au moins une source primaire de WSOC relativement importante, et l'hypothèse que WSOC est essentiellement d'origine secondaire ne semble pas être applicable à nos sites.

VI.5. Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons essayé de mieux caractériser OC à partir des mesures que nous avons effectuées. D'abord, l'interprétation des mesures de OC dans l'aérosol (tout comme sa mesure) est souvent incertaine. En particulier, nous avons abordé dans ce chapitre deux points pour lesquels nous avons pour objectif de vérifier la véracité des hypothèses généralement concédées, à savoir lors du calcul de OM à partir de OC et pour l'estimation de la fraction secondaire de OC. Nous avons aussi étudié certaines propriétés de la fraction soluble de OC sous deux angles très liés, c'est-à-dire à partir des acides dicarboxyliques légers et de la fraction soluble totale WSOC.

En premier lieu, nous nous sommes donc intéressés au facteur de conversion OC-OM. Par une approche inverse à partir du bilan de masse de l'aérosol, nous avons estimé ce ratio en fonction de la température pour nos deux sites. Le nombre d'hypothèses faites pour le calcul est très élevé, et le résultat très incertain. Toutefois, le but n'était pas de donner une valeur absolue de ce facteur, mais de montrer que, pour un même site, ce facteur pouvait être variable. Nous avons effectivement montré que ce facteur n'est pas constant sur nos sites, et peut varier assez largement (d'un facteur qui pourrait dépasser 2 à Chamonix) entre les périodes froides et chaudes, en lien avec les sources de OC influençant nos sites. Malgré les grandes incertitudes, la variabilité de ce facteur est probablement bien plus élevée que 0,2 (valeur généralement admise dans la littérature). D'une manière plus générale, une estimation de ce facteur uniquement à partir du type de site étudié est donc probablement assez largement erronée.

Nous nous sommes aussi intéressés à la fraction secondaire de OC. Cette fraction ne pouvant être détectée expérimentalement, une méthode de calcul basée sur un ratio OC/EC primaire a été développée par certains auteurs. Ce calcul est soumis à certaines hypothèses, parmi lesquelles une hypothèse très forte qui est que le ratio OC/EC caractéristique des émissions primaires est constant dans le temps. Nous avons montré que, dans le cas de notre étude et pour une gamme d'évolution des profils de sources de EC et OC assez large, le résultat du calcul de OC secondaire était aberrant. Il est donc probable qu'il est faussé pour des variations de profil de sources primaires de EC et OC moins grande. Bien qu'on ne puisse

pas estimer dans quelle proportion ce calcul est faussé, il est clair d'une part que nous ne retiendrons pas pour notre étude cette méthode de calcul de OC secondaire, et d'autre part que les résultats de ces types de calculs dans la littérature doivent être considérés avec d'extrêmes précautions, en n'oubliant pas qu'ils reposent sur de très contraignantes hypothèses souvent non vérifiées.

En ce qui concerne les acides dicarboxyliques, nous avons vu que l'espèce majoritaire, parmi celles mesurées lors de notre étude, est aux deux sites l'oxalate. Le succinate, le glutarate, le malonate et le malate sont ensuite présents à des concentrations très semblables. Le tartarate montre lui des concentrations plus faibles. Tous ces acides suivent un cycle saisonnier inverse à celui observé pour les espèces primaires, avec des concentrations maximales en été et minimales en hiver. Les évolutions temporelles des concentrations de ces espèces sont très corrélées entre elles, et ceci même d'un site à l'autre. Tout cela indique que la source principale d'acides dicarboxyliques est secondaire, et que la production est probablement guidée à une échelle régionale. On observe toutefois une source très probablement primaire, dont l'impact sur les concentrations est visible en hiver aux plus basses températures, sauf pour le malate. Nous avons pu vérifier que cette source primaire n'était probablement pas la source PL, et que la source de combustion de biomasse pouvait être à l'origine des concentrations en acides succinique et surtout glutarique sur le site de Chamonix. La source primaire dans les autres cas n'a pas pu être renseignée. Enfin, les acides dicarboxyliques dans leur totalité ne représentent qu'une faible partie de OC, quelques % tout au plus. De plus, le cycle saisonnier de ces espèces essentiellement secondaires sur nos sites sont tout à fait inverse à celui de OC, confirmant une nouvelle fois le caractère extrêmement primaire de OC sur nos sites.

La dernière partie de ce chapitre était dédiée à l'étude de la fraction soluble de OC, WSOC. Sur les périodes où WSOC a été analysé, cette fraction représente 60% de OC à Chamonix et 70% à St Jean de Maurienne. Si la contribution de WSOC à OC montre un cycle saisonnier avec des maxima en été et des minima en hiver, les concentrations absolues en WSOC montrent un cycle inverse, les valeurs les plus fortes étant atteintes en hiver. La proportion soluble très forte de OC est relativement étonnante, dans la mesure où cette fraction soluble est souvent interprétée comme une fraction caractéristique d'un certain vieillissement de l'aérosol, et que nous avons vu que OC était très primaire sur nos sites. Ceci semble montrer qu'il existe (au moins) une source primaire de WSOC sur nos sites, et la bonne corrélation entre concentrations en K^+ et WSOC montre que les combustions de biomasse sont une source de importante WSOC sur nos sites. Enfin, la contribution des acides carboxyliques à WSOC montre bien, sur les deux sites, que la composition chimique de WSOC évolue entre les faibles et les fortes températures.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette étude présente des résultats de mesures de matière carbonée (EC et OC) contenue dans l'aérosol (PM_{10}), et réalisées dans le cadre du programme POVA. Des prélèvements journaliers ont été effectués sur deux sites situés en fond de vallées alpines, à Chamonix et St Jean de Maurienne, entre février 2001 et juin 2003, soit plus de deux ans. La mesure de OC et EC dans l'aérosol souffre systématiquement de nombreuses incertitudes, et les résultats sont très liés à la méthode utilisée. Notre étude n'avait pas pour but d'améliorer les techniques expérimentales, mais d'exploiter les résultats apportés par l'une des méthodes les plus couramment utilisées. Les résultats exploités dans ce travail sont donc soumis à des incertitudes de mesures dues à des artefacts de prélèvement et d'analyses.

Les objectifs de ce travail étaient de deux ordres. Ils comprenaient d'une part des objectifs appliqués, et liés au programme POVA. Les niveaux moyens annuels de concentrations en PM_{10} sur les sites étudiés dépassent le seuil réglementaire de $20 \mu g.m^{-3}$ applicable en Europe en 2010. Afin d'élaborer une politique efficace de réduction des émissions permettant d'atteindre les niveaux légaux, il est nécessaire de bien connaître les phénomènes à l'origine des niveaux observés. La matière carbonée étant la composante majoritaire de l'aérosol, c'est tout naturellement par son étude que nous aurons le plus de renseignements sur les PM_{10} . D'autre part, ce travail était aussi orienté vers des objectifs plus généraux, et liés à la caractérisation de la matière carbonée. Les connaissances sur cette matière carbonée particulière sont relativement limitées et en particulier les études de cycles saisonniers sont encore rares et inexistantes dans le contexte spécifique de notre étude : vallées encaissées et gammes de températures faibles en hiver, conduisant sous inversion à une quasi isolation des sites par rapport au reste de l'atmosphère en terme d'échange de matière.

Concernant les objectifs appliqués et liés à la qualité de l'air, l'idée directrice était donc d'utiliser les mesures de EC et OC et nos connaissances sur le sujet pour apporter des éléments de réponse à l'une questions clé concernant la pollution par les particules : quels sont les phénomènes à l'origine des fortes concentrations en PM_{10} observées à Chamonix et St Jean de Maurienne.

A proximité des sources, comme c'est le cas dans notre étude, les concentrations en OC et EC, tout comme les concentrations en PM_{10} , sont guidées par l'intensité totale des sources, et la capacité de l'atmosphère à accumuler ces émissions locales ou à les disperser. Il est clair dans notre cas que l'étude des propriétés chimiques des PM_{10} peut nous informer sur les rôles des différentes sources, mais beaucoup moins sur les effets de la dynamique

atmosphérique. Si le rôle joué par la dynamique atmosphérique est, dans notre contexte de vallée encaissée, probablement exacerbé notamment à cause des inversions thermiques, il n'en demeure pas moins que l'action de l'homme pour une réduction des niveaux de PM_{10} ne peut passer que par une réduction de l'intensité des sources. Seule compte alors véritablement l'identification de ces sources et leurs intensités relatives.

Les concentrations en EC et OC, et leurs fortes contributions à la masse de PM_{10} , en particulier à Chamonix, nous montrent que les sources de combustions sont d'une extrême importance sur nos sites. Au-delà des fortes concentrations en EC et OC observées, nous avons pu mettre en avant plusieurs spécificités, qui sont une proportion importante de OC par rapport à EC vis-à-vis d'autres sites urbains et semi-urbains Européens, et un caractère primaire et local très important de cette matière carbonée particulaire.

Si la source de pollution constituée par les poids-lourds semble sur les deux sites être responsable d'environ un tiers PM_{10} , elle a visiblement un impact plus faible sur les concentrations en matière carbonée. Rappelons que lors de notre étude, le trafic international poids lourds était nul en vallée de Chamonix. Sans pouvoir quantifier son influence, plusieurs éléments montrent que les combustions de bois (chauffage domestique ou à titre ornemental) sont très probablement responsables d'une grande partie des concentrations en OC, en particulier à Chamonix et aux plus basses températures, là où sont observées les plus fortes concentrations à la fois en matière carbonée et en PM_{10} . Notre étude ne permet pas de dégager l'importance de la source de particules que constitue la circulation des véhicules légers, et l'hypothèse de la condensation de composés semi-volatils aux plus basses températures reste à vérifier. Enfin, la source d'aérosols secondaires issus de réactions photochimiques semble très faible sur nos sites.

L'utilisation de composés organiques spécifiques traceurs, ou indicateurs, des combustions de bois par Marchand (2003) lors des campagnes intensives a aussi permis de mettre en évidence l'impact de cette source en hiver. Il est en fait acquis que la seule circulation des PL n'est assurément pas la seule source de pollution par les particules, et l'on pourrait même facilement douter que ce trafic soit la source principale de pollution pour les fortes concentrations.

La quantification de l'impact relatif des sources de combustions de biomasse et d'énergie fossile aux basses températures est l'une des questions restant en suspens les plus importantes. L'interprétation des autres jeux de données obtenues dans le cadre de POVA, notamment lors des campagnes intensives, et l'exploitation croisée de l'ensemble des résultats apporteront probablement des éléments supplémentaires. L'amélioration des cadastres d'émissions de particules par la prise en compte du chauffage additionnel et ornemental au bois, et leur prise en compte dans une modélisation est un travail en cours. Toutefois, cette approche est extrêmement complexe. La simulation de l'évolution des aérosols atmosphériques est d'une manière générale une science encore largement exploratoire. A court terme, il est probablement plus réaliste de penser que la quantification des émissions par les différentes sources passe par des mesures de terrain. Certains traceurs très stables de la source

de combustion de biomasse, tels que le lévoglucosan, difficiles à doser sur le plan analytique, mais désormais accessible, apporteraient des informations décisives. D'autres approches peuvent être imaginées, par exemple en utilisant des signaux isotopiques du carbone, et s'il semble difficile de séparer les émissions par la biomasse moderne des énergies fossiles par l'utilisation du $\delta^{13}\text{C}$, la voie du ^{14}C a déjà donné des résultats dans d'autres études sur les particules atmosphériques, et semblerait adaptée à notre cas.

Enfin, n'oublions pas que ces résultats sont ponctuels dans l'espace, et non représentatifs de l'ensemble des vallées. La position des sites de mesure est fondamentale, et la répartition de la pollution dans les vallées pourra être abordée grâce aux résultats des campagnes intensives.

Ce travail répondait aussi à une série d'objectifs plus fondamentaux. La matière organique particulaire est constituée d'une multitude de molécules couvrant des propriétés très différentes, et ayant finalement pour seul véritable point commun... d'être organique. En toute rigueur, l'étude des rôles dans notre environnement de cette matière organique particulaire devrait passer par une première étape de mesure et d'étude des propriétés de chacun des composés. Actuellement, la spéciation de l'ensemble de la masse de matière organique est un « challenge » scientifique dont le succès s'avère relativement utopique au moins à court terme. Les difficultés sont accrues dans les cas très courants de composés semi-volatiles. De plus, nous savons, pour les composés identifiés participant de manière significative à la masse de matière organique particulaire, que leur devenir atmosphérique peut être extrêmement complexe en terme de schéma d'oxydation.

Devant ce constat, les études globales de la matière carbonée semblent au minimum complémentaires, et probablement la voie d'étude la plus porteuse pour encore de nombreuses années. Dans le cas de OC, quelque soit la méthode de prélèvement et d'analyse employée, l'interprétation des résultats implique des incertitudes importantes, quelquefois même difficiles à quantifier. De plus, essayer d'établir des caractéristiques moyennes de cette matière organique particulaire est a priori limité par le fait que ces propriétés sont dépendantes de sa composition mal connue, et hétérogène dans l'espace et le temps. Ainsi, tirer une propriété générale à partir d'une (ou d'un ensemble de) mesure(s) ponctuelle(s) et localisée(s) passe nécessairement par la formulation d'hypothèses.

Nous nous sommes, dans ce travail, intéressés à deux de ces hypothèses, concernant l'estimation de la masse de matière organique et de sa fraction secondaire à partir de mesures de OC. La connaissance de ces deux masses est absolument essentielle pour une caractérisation détaillée réaliste de l'aérosol. D'abord, nous avons montré que l'utilisation d'un facteur de conversion de OC à OM ayant une variabilité de l'ordre de 0,2 était une hypothèse vraisemblablement trop contraignante et peu réaliste. L'approche que nous avons utilisée pour arriver à ce résultat est soumise à de nombreuses incertitudes, mais potentiellement comparable à celles qui ont permis d'estimer la variabilité de ce rapport à 0,2

pour un type de site donné. Ensuite, nous avons montré que la méthode de calcul de la fraction secondaire de OC au sein d'un ensemble de données et pour un site particulier, basée sur l'estimation d'un rapport EC/OC primaire, conduisait à des résultats aberrants dans le cas de notre étude. Sans entrer dans le détail, la raison en est clairement qu'une des hypothèses formulées était résolument fausse dans notre cas. Elle est aussi potentiellement fausse dans les autres études utilisant cette méthode, pour lesquelles les résultats sont donc très incertains.

Les masses d'aérosols organiques totale et secondaire sont très mal connues. Les diverses théories pour en déterminer l'origine, ou en modéliser les sources et les impacts sont alors échauffées sur des résultats hypothétiques. Il convient donc de faire preuve d'une ambition modérée en ce qui concerne l'interprétation des divers résultats, et de rappeler systématiquement l'importance et l'amplitude des incertitudes. Il est clair qu'une grande partie des efforts doit se porter sur le développement des techniques expérimentales permettant des mesures plus directes et précises. La forte demande de compréhension des impacts climatiques et sanitaires (pollution urbaine) ne peut pas se passer de cette étape fondamentale.

Nous nous sommes aussi intéressés à certaines caractéristiques de la fraction soluble de OC, sur la base de mesures de sa fraction soluble totale (WSOC) et d'acides dicarboxyliques. L'amélioration des connaissances sur la fraction soluble de la matière carbonée est particulièrement importante dans le cadre des études des impacts climatiques de cette matière carbonée. Les types de séries de données discutées sont, à notre connaissance, quasiment uniques de par leurs amplitudes et résolutions dans le temps, et aussi du fait des gammes de températures balayées. Les buts de cette approche étaient essentiellement de décrire les grandes tendances des concentrations mesurées, en terme d'évolution saisonnière, et de source. En ce qui concerne les acides dicarboxyliques mesurés dans le cadre de notre étude, leur source principale est secondaire en été. Le résultat le plus marquant est probablement que la production semble guidée à une échelle régionale. Sur les périodes où WSOC a été analysé, cette fraction représente 60% de OC à Chamonix et 70% à St Jean de Maurienne. La proportion soluble très forte d'un OC très primaire est relativement contradictoire avec l'hypothèse courante que WSOC soit d'origine principalement secondaire. On a pu en partie expliquer cette contradiction en montrant que les combustions de biomasse semblent constituer une source de importante WSOC primaire sur nos sites. Nous avons aussi vu que la composition chimique de WSOC évolue entre les faibles et les fortes températures. Une véritable étude des sources (par des prélèvements à la source) apporterait probablement le plus facilement des éléments de certitude.

Il faut toutefois souligner que l'interprétation que nous avons faite de ces résultats constitue une première exploitation globale afin de mettre en évidence les caractéristiques générales et saisonnières de ces composantes, notamment en terme de source.

Finalement, l'un des buts initiaux du programme POVA était d'étudier la source de pollution par les particules que constitue la circulation des poids lourds dans les vallées. Dans une optique purement orientée vers la mise en place de mesures visant à réduire les fortes concentrations en PM_{10} , nous possédons assez d'éléments pour affirmer que la responsabilité des populations locales est très largement engagée par rapport au trafic international poids lourds. Il est donc clair qu'une réduction des niveaux de pollution par les particules passe d'abord, dans les deux vallées, par une prise de conscience collective de cet état de fait. Une réflexion approfondie sur le développement des modes de transports internes à la vallée et sur les méthodes de chauffage doit être menée pour diminuer les émissions par les combustions diverses.

Ces combustions sont aussi sources de gaz à effet de serre. Cette réflexion est donc d'autant plus importante qu'elle concerne aussi directement le réchauffement climatique global. Si ce réchauffement est un peu moins perceptible à l'œil, par les populations indigènes et les touristes, que la couche bleuâtre baignant le fond de vallée, il n'en demeure pas moins que ses conséquences potentielles sont alarmantes pour l'humanité et les équilibres biologiques de la planète... Libre à chacun de croire que le progrès technologique nous sauvera des effets néfastes de la technologie actuelle, cependant, tout indique que les délais sont relativement courts et ne permettent déjà plus que de limiter les conséquences irréversibles de notre croissance. La situation réclame une diminution rapide et drastique des émissions de gaz à effets de serre ainsi que de nombreux autres types de pollutions mettant en péril la diversité biologique de la planète.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- Abas, M.R., B.R.T Simoneit, V. Elias, J.A. Cabral, and J.N. Cardoso. 1995. Composition of higher molecular weight organic matter in smoke aerosol from biomass combustion in Amazonia. *Chemosphere* 30, 5: pp. 995-1015.
- Abas, M.R., and B.R.T. Simoneit. 1996. Composition of extractable organic matter of air particles from Malaysia: Initial Study. *Atmospheric Environment* 30, 15: pp. 2779-2793.
- Abbey, D.E., N. Nishino, W.F. McDonnel, R.J. Burchette, S.F. Knutsen, W.L. Beeson and J.X. Jang. 1999. Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 159, pp. 373-382.
- Abt, E. Suh, H. H. Allen, G. et Koutrakis, P. 2000. Characterization of Indoor Particle Sources: A Study Conducted in the Metropolitan Boston Area, *Environmental Health Perspectives* 108, (33) pp. 3953-3959.
- Allen A.G. and A.H. Miguel, 1995. Biomass burning in the Amazon: Characterization of the ionic component of aerosols generated from flaming and smouldering rainforest and savannah. *Environ. Sci Technol.*, 29, 486-493.
- Allen G., Sioutas C., Koutrakis P., Reiss R., Lurmann F.W., Roberts P.T., 1997. Evaluation of the TEOM method for measurement of ambient particulate mass in urban areas, *J. of Air and Waste Manage. Assoc*, 47, 682-689.
- Andreae, M. O., et al., 1988. Biomass-burning emissions and associated haze layers over Amazonia, *J. Geophys. Res.*, 93(D2), 1509–1527.
- Andreae, M.O., and P.J. Crutzen. 1997. Atmospheric aerosols biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science* 276: pp. 1052-1058.
- Andrews, E., Saxena, P., Mesarra, S., Hildemann, L.M., Koutrakis, P., Mc Murry, P.H., Olmez, I., White, W.H., 2000. Concentration and composition of atmospheric aerosols from the 1995 SEAVS experiment and a review of the closure between chemical and gravimetric measurements. *J. of Air and Waste Manage. Assoc*, 50 (5).
- Anquetin, S., C. Guilbaud and J.P. Chollet. 1998. The formation and the destruction of inversion layers within a deep valley. *Journal of applied Meteorology* 37, 12 : pp. 1547-1560.
- Anquetin, S., C. Guilbaud and J.P. Chollet. 1999. Thermal valley inversion impact on the dispersion of a passive pollutant in a complex mountainous area. *Atmospheric Environment* 33, 3953-3959.
- Appel, B. R., Colony, P., Wesolowski, J., 1976. Analysis of carbonaceous material in southern California atmospheric aerosols. *Environmental Science and Technology* 10: pp. 359-363.
- Armstrong, F.A.G., Williams, P.M., and Strickland, J.D.H., 1966. Photo-oxydation of organic matter in seawater by ultraviolet radiation, analytical and other applications. *Nature*, 211, pp 481-483.
- Ayers G. P., Keywood M. D. and J. L. Gras, 1999. TEOM vs. manual gravimetric methods for determination of PM_{2.5} aerosol mass concentrations. *Atmospheric Environment* 33, Pp 3717-3721.

- Aymoz G, Jaffrezo JL, Jacob V, Colomb A, and George C, 2004. Evolution of organic and inorganic components of aerosol during a Saharan dust episode observed in the French Alps. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 3875-3909.
- Ballach, J., R. Hitzenberger, E. Schultz, W. Jaeschke, 2001. Development of an improved optical transmission technique for black carbon (BC) analysis. *Atmospheric Environment* 35: pp. 2089-2100.
- Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolik, J., dímal, V., Eleftheriadis K., Lazaridis, M., Dye, C., and Mihalopoulos, N., 2003. Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmospheric Environment* 37: pp 195-208.
- Berico, M., A. Luciani and M. Formignani. 1997. Atmospheric aerosol in a urban area- measurements of TST and PM10 standards and pulmonary deposition assessments. *Atmospheric Environment* 31, 21 : pp. 3659-3665.
- Birch M.E. and Cary R. A. (1996) Elemental carbon based method for monitoring occupational exposure to particulate diesel exhaust. *Aer. Sci. and Technol.*, 25, 221-241.
- Brémond, D.V., H. Cachier, and P. Buad-Menard. 1989. Particulate carbon in the Paris region atmosphere. *Environmental Technology Letters* 10: pp. 339-396.
- Brulfert, G., Chemel, C., Chaxel, E., and Cholet, J.P. High resolution numerical simulation of air quality in Chamonix valley, indicators for ozone controlled regime. *Soumis à Atmospheric Environment*, 2004.
- Brulfert, G., 2004. Modélisation des circulations atmosphériques pour l'étude de la pollution des vallées alpines. Thèse de doctorat de l'Université J Fourier, Grenoble.
- Cachier, H., Bremond, M.P., Buat-Ménard, P., 1989. Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method. *Tellus* 41B, 379-390.
- CAFE (Clean Air For Europe, 2004. Second position paper on particulate matter, final draft. (<http://europa.eu.int/comm/environment/air/cafe/meetings/04051718meeting.htm>)
- Calogirou, A., B.R. Larsen, and D. Kotzias. 1999b. Gas-phase terpene oxidation products a review. *Atmospheric Environment* 33: pp. 1423-1439.
- Castanho A.D.A. and Artaxo P., (2001). Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. *Atmospheric Environment*, Volume 35, pp 4889-4902.
- Castro L. M., C. A. Pio, Roy M. Harrison and D. J. T. Smith, 1999. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, Volume 33, pp 2771-2781.
- Chan Y. C., Simpson R. W., McTainsh G. H., Vowles P. D., Cohen D. D. and Bailey G. M., 1999. Source apportionment of visibility degradation problems in Brisbane (Australia) using the multiple linear regression techniques. *Atmospheric Environment*, Volume 33 pp 3237-3250.
- Chang, S.G., Brodzinsky, R., Gundel, L.A., and Novakov, T., 1982. Chemical and Catalytic Properties of Elemental Carbon. Dans : *Particulate Carbon : Atmospheric Life Cycle*, edited G.T. Wolff, and R.L. Klimmisch. Plenum Press, New York, pp. 159-181.

- Chebby, A., and Carlier, P., 1996. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources and sinks : a review. *Atmospheric Environment*, Volume 30 pp 4233-4249.
- Chow, J.C., J.G. Watson, L.C. Pritchett, W.R. Pierson, C.A. Frazier and R.G. Purcell. 1993. The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description and applications in US air quality studies. *Atmospheric Environment* 27A, 8: pp. 1185-1201.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Fujita, E.M., Lu, Z., Lawson, D.R. and Ashbaugh, L.L., 1994. Temporal and spatial variations of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in the Southern California air quality study. *Atmospheric Environment* 28, pp. 2061–2080.
- Chow, J.C., J.G. Watson, Z. Lu, D.H. Lowenthal, C.A. Frazier, P.A. Solomon, R.H. Thuillier and K. Magliano, 1996. Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX. *Atmospheric Environment* 30: pp. 2079-2112.
- Chow, J.C., J.G. Watson, D. Crow, D.H. Lowenthal, and T. Merrifield, 2001. Comparison of Improve and NIOSH carbene measurements. *Aerosol Science and Technology* 34: pp. 23-34.
- Claeys M.; Graham B.; Vas G.; Wang W.; Vermeylen R.; Pashynska V.; Cafmeyer J.; Guyon P.; Andreae M.O.; Artaxo P.; Maenhaut W., 2004. Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene. *Science*, Volume 303, Issue 5661, 20 Pages 1173-1176.
- Clifford, G., G. Rea, L.P. Thuener, and J. Wenger. 2002. Atmospheric impact of xylene oxidation products. IGAC conference Atmospheric chemistry within the earth system from regional pollution to global climate change, Crete, Greece, 18-25 September.
- Ciccioli, P., A. Cecinato, E. Brancaleoni, Montagnoli, M., and I. Allegrini. 1994. Chemical composition of particulate organic matter (POM) collected at Terra Nova Bay in Antarctica. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 55: pp. 47-59.
- Collins, K.J., and Williams P.J.I.B, 1977. An automated photochemical method for the determination of dissolved organic carbon in sea and estuarine water. *Marine Chemistry*, 5, pp123-141.
- Colomb, A., 2002. Les composés organiques volatils dans les Vallées Alpines: sources, évolutions et transformations. Thèse de doctorat de l'Université J. Fourier, Grenoble, France, 346pp.
- Colomb, A., V. Jacob, J.L. Debionne, G. Aymoz, and J.L. Jaffrezo. 2002. VOC's evolution during a Saharan dust episode in an alpine valley in august 2000. *Fresenius Environmental Bulletin* 11, 8 : pp. 441-453.
- Cruz, C.N. and S.N. Pandis. 1997. A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei. *Atmospheric Environment* 31, 15 : pp. 2205-2214.
- Cui, W., Machir, J., Lewis, L., Eatough, N.L. and Eatough, D.J., 1997. Fine particulate organic material at Meadview during the Project MOHAVE summer intensive study. *Journal of Air Waste Management Association* 47, pp. 357–369.
- Cui, W., Eatough, D.J. and Eatough, N.L., 1998. Fine particulate organic material in the Los Angeles Basin—1: assessment of the high-volume Brigham Young University organic sampling system, BIG BOSS. *Journal of the Air and Waste Management Association* 48, pp. 1024–1307.
- Decesari, S., M. Facchini, S. Fuzzi, and E. Tagliavini, 2000. Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach, *J. Geophys. Res.*, 105(D1), 1481–1490.

- Decesari S., Facchini M.C., Matta E., Lettini F., Mircea M., Fuzzi S., Tagliavini E., Putaud J.-P. 2001. Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy. *Atmospheric Environment* 35, 3691-3699.
- Decesari S., M. C. Facchini, E. Matta, M. Mircea, S. Fuzzi, A. R. Chughtaib and D. M. Smith, 2002. Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot. *Atmospheric Environment* 36: pp 1827-1832.
- Delaval, C., 2004. Evolution des concentrations de carbone organique soluble dans les aérosols atmosphériques des vallées alpines. Rapport de DUT Mesures Physiques, IUT Annecy le Vieux (40pp).
- Didyk, B.M., B.R.T. Simoneit, L.A. Pezoa, M.L. Riveros, and A.A. Flores. 2000. Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterisation. *Atmospheric Environment* 34: pp. 1167-1179.
- Dockery, D.W., A. Pope, X. Xu, J.D. Spengler, J.H. Ware, M.E. Fay, B.G. Ferris and F.E. Speizer. 1993. An association between air pollution and mortality in six US cities. *New England Journal of Medicine* 329: pp. 1753-1759.
- Duan F., Liu X., Yu T. and Cachier H., 2004. Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing. *Atmospheric Environment*, Volume 38, Issue 9, Pages 1275-1282.
- Eatough, D.J., A. Wadworth, D.A. Eatough, J.W. Crawford, L.D. Hansen, and E.L. Lewis, 1993. A multiple-system, multiple-channel diffusion denuder sampler for the determination of fine-particles organic material in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 27: pp. 1213-1219.
- Eatough, D.J., D.A. Eatough, L. Lewis, and E.L. Lewis, 1996. Fine particulate chemical composition and light extinction at Canyonlands National Park using organic particulate material concentrations obtained with a multisystem, multichannel diffusion denuder sampler. *J. Geophys. Res.* Vol. 101, No. 14, p. 19,515-19,531.
- Eatough, D.J., F. Obeidi, Y. Pang, Y. Ding, N.L. Eatough, W.E. Wilson, 1999. Integrated and real time diffusion denuder sampler for PM_{2.5}. *Atmospheric Environment* 33: pp. 2835-2844.
- Eatough D.J., Long R.W., Modey W.K. and N.L. Eatough, 2003. Semi-volatile secondary organic aerosol in urban atmospheres: meeting a measurement challenge. *Atmospheric Environment*, Volume 37, Issues 9-10, March 2003, Pages 1277-1292.
- Echalar, F., A. Gaudichet, H. Cachier, P. Artaxo, 1995. Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning: characteristic trace elements and fluxes, *Geophys. Res. Lett.*, 22(22), 3039-3042, 10.1029/95GL03170.
- EEA. 2001. Road freight transport and the environment in mountainous areas : case studies in the Alpine region and the Pyrenees. Technical Report n°68. Copenhagen.
- Ervens, B., et al. (2003). CAPRAM 2.4 (MODAC mechanism): An extended and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application, *J. Geophys. Res.*, 108(D14), 4426, doi:10.1029/2002JD002202.

- Ervens B., G. Feingold, G. J. Frost, S. M. Kreidenweis (2004), A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 1. Chemical pathways and speciated organic mass production, *J. Geophys. Res.*, 109, D15205, doi:10.1029/2003JD004387.
- Estienne, P. 1991. Les régions françaises. Tome 2. 2ème édition. Masson. Paris
- Facchini, Fuzzi, Zappoli, Andracchio, Gelencsér, Kiss, Krivacsy, et al, Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air, *Journal of Geophysical Research* November 1999 Vol 104, 26821-26832.
- Ferek, R. J., J. S. Reid, P. V. Hobbs, D. R. Blake, C. Liousse, 1998. Emission factors of hydrocarbons, halocarbons, trace gases and particles from biomass burning in Brazil, *J. Geophys. Res.*, 103(D24), 32107-32118, 10.1029/98JD00692.
- Fujibe, F., K. Saito, D.S. Wratt and S.G. Bradley. 1999. A numerical study on the diurnal variation of low level wind in the lee of a two-dimensional Mountain. *Journal of the Meteorological Society of Japan* 77, 4: pp. 827-843.
- Gehrig R. and Buchmann B., 2003. Characterising seasonal variations and spatial distribution of ambient PM10 and PM2.5 concentrations based on long-term Swiss monitoring data, *Atmospheric Environment*, Volume 37, Issue 19, Pages 2571-2580.
- Gordon, J.R.D.C, and Suttcliffe, J.R.W., 1973. A new dry combustion method for the simultaneous determination of total organic carbon and nitrogen in seawater. *Marine Chemistry*, 1, 231-244.
- Graham, B., O. L. Mayol-Bracero, P. Guyon, G. C. Roberts, S. Decesari, M. C. Facchini, P. Artaxo, W. Maenhaut, P. Köll, and M. O. Andreae, 2002. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia Water-soluble>1. Characterization by NMR and GC-MS. *J. Geophys. Res.*, 107 (D20), 8047, 8062.
- Gray, H.A., G.R. Cass, J.J. Huntzicker, E.K. Heyerdahl and J.A. Rau. 1986. Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particles concentrations in Los Angeles. *Environmental Science and Technology* 20: pp. 580-589.
- Griffin, R.J., D. Dabdub, Cocker III, D.R., and J.H. Seinfeld, 1999a. Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons. *Geophysical Research Letters* 26: pp. 2721-2724.
- Griffin, R.J., D.R. Cocker III, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld, 1999b. Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research* 104: pp. 3555-3567.
- Grosjean, D., 1976. Secondary organic aerosols and their gas phase precursors. *Environmental Chemistry Preprint*, 16, 4-10.
- Grosjean, D., Cauwenberghe, K.V., Schmid, J.P., Kelley, P.E., and Pitts, Jr. J.N., 1978. Identification of C3–C10 aliphatic dicarboxylic acids in airborne particulate matter. *Envir. Sci. Technol.* 12 pp. 313–317.
- Grosjean, D., 1989. Organic acids in southern California air: ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes. *Envir. Sci. Technol.* 23, pp. 1506–1514.
- Guenther, A., Hewitt C. N., Erickson D., Fall R., Geron C., Graedel T., Harley P., Klinger L., Lerdau M., McKay W. A., Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R., Tallamraju R., Taylor J., Zimmerman P., 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100(D5), 8873–8892.

- Hansen, A.D.A., Bodhaine B.A., Dutton E.G. and Schnell R.C., 1998. Aerosol black carbon measurements at the south pole: initial results 1986-1987. *Geophysical Research Letters* 15, 1193-1196.
- Hatakeyama, S., Tanonaka, T., Weng, J., Bandow, H., Takagi, H., and Akimoto, H., 1985. Ozone-cyclohexene reaction in air: quantitative analysis of particulate products and the reaction mechanism. *Envir. Sci. Technol.* 19 pp 935 – 942.
- Hatakeyama, S., Ohno, M., Weng, J., Takagi, H., and Akimoto, H., 1987. Mechanism for the formation of gaseous and particulate products from ozone-cycloalkene reactions in air. *Envir. Sci. Technol.* 21, pp. 52–57.
- He K., Yang, F., Ma, Y., Qiang Zhang, Q., Yao, X., Chan, C.K., Cadle S., Chan, T., and Mulawa, P., 2001. The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China, *Atmospheric Environment*, Volume 35, Issue 29, Pages 4959-4970.
- Heintzenberg, J. 1989. Fine particles in the global troposphere - a review. *Tellus* 41B: pp. 149-160.
- Hildemann, L.M., G.R. Markowski, M.C. Jones, and G.R. Cass. 1991a. Submicrometer aerosol mass distribution of emissions from boilers, fireplaces, automobiles, diesel trucks and meat cooking operations. *Aerosol Science and Technology* 14: pp. 138-152.
- Hildemann, L.M., G.R. Markowski, and G.R. Cass. 1991b. Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. *Environmental Science and Technology* 25: pp. 744-759.
- Hitzenberger R., S.G. Jennings, S.M. Larson, A. Dilner, H. Cachier, Z. Galambos, A. Rouc, T.G. Spain, 1999. Intercomparison of measurements methods for black carbon aerosols. *Atmospheric Environment* 33: pp. 2823-2833.
- Hoffmann, T., J.R. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R.C. Flagan and J.H. Seinfeld. 1997. Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry* 26: pp. 189-222.
- Höller, R., S. Tohno, M. Kasahara, and R. Hitzenberger. 2002. Long-term characterization of carbonaceous aerosol in Uji, Japan. *Atmospheric Environment* 36: pp. 1267-1275.
- Horvath, H., M. Kasahara, and P. Pesava. 1996. The size distribution and composition of atmospheric aerosol at rural and nearby urban location. *Journal of Aerosol Science* 27: pp. 417-435.
- Hueberts B.J., and R.J. Charlson. 2000. Uncertainties in data on organic aerosols. *Tellus* 52B, 1249-1255.
- Hughes L.S., J.O. Allen, M.J. Kleeman, R.J. Johnson, G.R. Cass, D.S. Gross, E.E. Gard, M.E. Gälli, B.D. Morrical, D.P. Fergenson, T. Dienes, C.A. Noble, D.-Y Liu, P.J. Silva and K.A. Prather, 1999. Size and composition distribution of atmospheric particles in Southern California. *Environmental Science and Technology* 33, pp. 3506–3515.
- Hurley, M.D., O. Sokolov, T.J. Wallington, H. Takekawa, M. Karasawa, B. Klotz, I. Barnes and K.H. Becker. 2001. Organic aerosol formation during, atmospheric degradation of toluene. *Environmental Science and Technology* 35 : pp. 1358-1366.

- Hutzinger, J.J., R.L. Johnson, J.J. Shah, and R.A. Cary. 1982. Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by the thermal-optical method. In *Particulate Carbon- Atmospheric Life Cycle*. pp. 77-88. New York: Wolff, G.T.; Klimisch, R.L.
- Ichinose, T., Furuyama, A., et Sagai, M., 1995. Biological effects of diesel exhaust particles. II Acute toxicity of diesel exhaust particles introduced into lung by intra tracheal instillation. *Toxicology*, 99, 153-167.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2001 (<http://www.ipcc.ch>).
- Jacobson, M.C., H.-C. Hansson, K.J. Noone, and Charlson R.J. 2000. Organic atmospheric aerosols review and state of the science. *Reviews of Geophysics* 38: pp. 267-294.
- Jacobson, M.Z. 2001. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature* 409, 6861: pp. 695-697.
- Jaffrezo J.-L., Calas N., and Boucher M. (1998) Carboxylic acids measurements with ionic chromatography. *Atmos. Envir.*, 32, 2705-2708.
- Jaffrezo, J.-L., Albine, A., Aymoz, G., Besombes, J.-L., Bonsang, B., Brulfert, G., Chapuis, D., Chazette, P., Chemel, C., Chollet, J.-P., Colomb, A., Couvert, P., Cozic, J., Fréjafon, E., Geffroy, S., Greenwald, R., Jacob, V., Jambert, C., Jouve, B., Leoz-Garziandia, E., Marchand, N., Masclet, P., Perros, P.E., Rimetz, J., and Villard, H. The program POVA "Pollution des Vallées Alpines": general presentation and some highlights. *Soumis à Atmospheric Chemistry and Physic*.
- Jang, M., and R.M. Kamens. 2001. Characterization of secondary aerosol from photooxidation of toluene in the presence of NO_x and 1-propene. *Environmental Science and Technology* 35: pp. 3626-3639.
- Japar, S.M., Szkarlet, A.C., Gorse, R.A. Jr., Heyerdahl, E.K., Johnson, R.L., Rau, J.A., and Huntzicker J.J., 1984. Comparison of solvent extraction and thermal-optical analysis methods : application to diesel vehicle exhaust aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 18, 231-234.
- Jenkin, M.E., and K.C. Clementshaw. 2000. Ozone and secondary photochemical pollutants Chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric Environment* 34: pp. 2499-2527.
- Johnson, R.L., Huntzicker, J.J., 1979. Analysis of volatilizable and elemental carbon in ambient aerosols. Dans *Proc. Carbonaceous Particles in the Atmosphere* (edited by Novakov T.), pp 10-13. Report LBL-9037, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, CA.
- Johnson, R.L., Shah, J.J., Cary, B., Huntzicker, J.J., 1981. An automated thermal-optical method for the analysis of carbonaceous aerosol. Dans *Atmospheric aerosol : sources/air quality relationships* (edited by Marcias E.S. and Hopke P.K.), pp 223-233. ACS Symp. Ser. 167, American Chemical Society, Washington, DC.
- Kamens, R.M., and M. Jaoui. 2001. Modeling aerosol formation from α -pinene + NO_x in the presence of natural sunlight using gas-phase kinetics and gas-particle partitioning theory. *Environmental Science and Technology* 35: pp. 1394-1405.
- Kanakidou M., J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E. L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou, J. Wilson. soumis à ACPD en 2004. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 4, 5855-6024, 2004.

- Kawamura, K., and Kaplan, I.R., 1987. Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air, *Environmental Science and Technology* 21, pp. 105–110.
- Kawamura, K., and Ikushima, K., 1993. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere, *Environmental Science and Technology* 27, pp. 2227–2235.
- Kawamura, K., Kasukabe, H., and Barrie, L.A., 1996. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations, *Atmospheric Environment*, Volume 30, Issues 10-11, Pages 1709-1722.
- Kawamura, K., and F. Sakaguchi, 1999. Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics, *J. Geophys. Res.*, 104(D3), 3501–3510.
- Kavouras, I.G., N. Mihalopoulos, and E.G. Stephanou. 1998. Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature* 395: pp. 683-686.
- Kavouras, I.G., N. Mihalopoulos, and E.G. Stephanou. 1999a. Formation and gas/particle partitioning of monoterpene photooxydation products over forests. *Geophysical Research Letters* 26, 1: pp. 55-58.
- Kavouras, I.G., N. Mihalopoulos, and E.G. Stephanou. 1999b. Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission in situ evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photooxidation products and new particle formation over forests. *Environmental Science and Technology* 33 : pp. 1028-1037.
- Kendall, M., R.S. Hamilton, J. Watt, and I.D. Williams. 2001. Characterization of selected speciated organic compounds associated with particulate organic matter in London. *Atmospheric Environment* 35: pp. 2483-2495.
- Kerminen, V.L., Teinilä, K., Hillamo, R., and Mäkelä, T., 1999. Size-segregated chemistry of particulate dicarboxylic acids in the Arctic atmosphere. *Atmospheric Environment*, Volume 33, Issue 13, pp 2089-2100.
- Khwaja, H.A., 1995. Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site. *Atmospheric Environment*, Volume 29, Issue 1, pp 127-139.
- Kiss, G., B. Varga, I. Galambos, and I. Ganszky (2002), Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol, *J. Geophys. Res.*, 107(D21), 8339, 8347.
- Kotzick R. and R. Niessner, 1999. The effects of aging processes on critical supersaturation ratios of ultrafine carbon aerosols. *Atmospheric Environment* 33: pp 2669-2677.
- Krivácsy Z., Hoffer A., Sárvári Zs., Temesi D., Baltensperger U., Nyeki S., Weingartner E., Kleefeld S. and Jennings S.G., 2001. Role of organic and black carbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at European background sites, *Atmospheric Environment*, Volume 35 (36), Pages 6231-6244.
- Kuhlbusch, T.A.J., A.M. Hertlein, and L.W. Schütz. 1998. Sources determination, monitoring, and transport of carbonaceous aerosols in Mainz, Germany. *Atmospheric Environment* 32, 6: pp. 1097-1110.
- Lavanchy, V.M.H., H.W. Gäggeler, S. Nyeki, and U. Baltensperger, 1999. Elemental carbon (EC) and Black Carbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at high alpine research station Jungfraujoch. *Atmospheric Environment* 33: pp. 2759-2769.

- Lebowitz, M.D., 1995. Epidemiological and biomedical interpretation of PM₁₀ results: issues and controversies, *Inhal. Toxicol.*, 7, 757-758.
- Leduc, D., De Vuyst, P., et Yernault, J.C. 1995. Toxicité respiratoire des polluants atmosphériques. Revue générale et étude de la relation avec les infections respiratoires. *Rev., Mal., Resp.* 12, 13-23.
- Lim H.J. and B.J. Turpin, 2002. Origins of Primary and Secondary Organic Aerosol in Atlanta: Results of Time-Resolved Measurements during the Atlanta Supersite Experiment. *Environmental Science and Technology* 36: pp 4489 – 4496.
- Limbeck, A., Puxbaum, H., 1999. Organic acids in continental background aerosols. *Atmospheric Environment*, Volume 33, Issue 12, pp 1847-1852.
- Limbeck, A., Puxbaum, H., Otter, L., and Scholes, M.C., 2001. Semivolatile behavior of dicarboxylic acids and other polar organic species at a rural background site (Nylsvley, RSA), *Atmospheric Environment* 35, pp. 1853–1862.
- Limbeck, A., Kulmala, M. and H. Puxbaum, 2003. Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles. *Geophys. Res. Lett.*, 30, vol 19.
- Lin J.J. and H.S. Tai, 2001. Concentrations and distributions of carbonaceous species in ambient particles in Kaohsiung City, Taiwan. *Atmospheric Environment* 35, pp 2627-2636.
- Liousse, C., H., Cachier, and S.G. Jennings, 1993. Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments : variation of the specific attenuation cross-section sigma (σ). *Atmospheric Environment* 27A: pp. 1203-1211.
- Liousse, C., J.E. Penner, C. Chuang, J.J. Walton, H. Eddleman and H. Cachier. 1996. A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research* 101: pp. 19411-19432.
- Macdonald, R. W., L.A. Barrie, T.F. Bidleman, M.L. Diamond, D.J. Gregor, R.G. Semkin, W.M.J. Strachan, Y.F. Li, F. Wania and M. Alaee. 2000. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *The Science of The Total Environment* 254, 2-3: pp. 93-234.
- Mackinnon, M.D., 1978. A dry oxidation method for the analysis of the TOC in seawater. *Marine Chemistry*, 7, pp 17-37.
- Mc Dow S.R. and Huntzicker J.J., 1990. Vapor adsorption artefact in the sampling of organic aerosol: face velocity effects. *Atmospheric Environment*, Volume 24A, pp 2563-2571.
- Mc Murry, P.H., and X.Q. Zhang, 1989. Size distributions of ambient organic and elemental carbon. *Aerosol Science Technology* 10, 430-437.
- Maenhaut, W., J. Cafmeyer, S. Dubstov , and X. Chi. 2002. Detailed mass size distributions of elements and species, and aerosol chemical mass closure during fall 1999 at Gent, Belgium. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189: pp. 238-242.
- Maenhaut W., Dong S. and C. Xuguang, 2004. To which extent do organic and elemental carbon data from the thermo-optical transmission method technique depend upon the operational parameters ? 8th International conference on carbonaceous particle in atmosphere, 14 - 16 septembre 2004, Vienne, Autriche.

- Mader B. T., Schauer J. J., Seinfeld J. H., Flagan R. C., Yu J. Z., Yang H., Ho-Jin Lim, Turpin B. J., Deminter J. T., Heidemann G. et al., (2003). Sampling methods used for the collection of particle-phase organic and elemental carbon during ACE-Asia. *Atmospheric Environment*, Volume 37, Issue 11, pp 1435-1449.
- Marchand N., 2003. Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique : cas de deux vallées alpines (Chamonix et Maurienne) et développements analytiques. Thèse de doctorat de l'université de Savoie.
- Marchand N, Besombes JL, Chevron N, Masclet P, Aymoz G, and Jaffrezo JL, 2004. Temporal evolution and source examination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two French Alpine valleys. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1167-1181.
- Marcoux, N., L. Tessier and Y. Begin. 1998. Répartition estivale du dioxyde d'azote et de l'ozone dans une vallée alpine, Chamonix, France. *Géographie Physique et Quaternaire* 52, 2 : pp. 255-263.
- Mayol-Bracero, O. L., P. Guyon, B. Graham, G. Roberts, M. O. Andreae, S. Decesari, M. C. Facchini, S. Fuzzi, and P. Artaxo (2002), Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction, *J. Geophys. Res.*, 107(D20), 8091, 8106.
- Menzel, D.W., and Vaccaro, R.F., 1964. The measurement of dissolved organic and particulate carbon in seawater. *Limnology Oceanographic*, 9, pp. 138-142.
- Miguel, A.H., T.W. Kirchstetter, R.B. Harley, and R.A. Hering. 1998. On-Road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science and Technology* 32: pp. 450-455.
- Modey W.K., Eatough D.J., Anderson R.R., Martello D.V., Takahama S., Lucas L.J. and C.I. Davidson, 2004. Ambient fine particulate concentrations and chemical composition at two sampling sites in metropolitan Pittsburgh: a 2001 intensive summer study. *Atmospheric Environment*, Volume 38, Issue 20, June 2004, Pages 3165-3178.
- Modey W.K., Pang Y., Eatough N.L. and D.J. Eatough, 2001. Fine particulate (PM_{2.5}) composition in Atlanta, USA: assessment of the particle concentrator-Brigham Young University organic sampling system, PC-BOSS, during the EPA supersite study. *Atmospheric Environment*, Volume 35, Issue 36, December 2001, Pages 6493-6502.
- Müller, J.F. 1992. Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition of atmospheric trace gases. *Journal of Geophysical Research* 97 : pp. 3787-3804.
- Na K., Sawant A.A., Song C., and Cocker, D.R. III, 2004. Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California, *Atmospheric Environment*, Volume 38 (9), Pages 1345-1355.
- Narukawa, M., K. Kawamura, N. Takeuchi, T. Nakajima, 1999. Distribution of dicarboxylic acids and carbon isotopic compositions in aerosols from 1997 Indonesian forest fires. *Geophys. Res. Lett.*, 26(20), 3101-3104.
- Novakov, T. and J.E. Penner. 1993. Large contribution of organic aerosols to cloud condensation nuclei concentrations. *Nature* 365 : pp. 823-826.

- Novakov, T., C. E. Corrigan, 1996. Cloud condensation nucleus activity of the organic component of biomass smoke particles, *Geophys. Res. Lett.*, 23(16), 2141-2144.
- Novakov, T., M. O. Andreae, R. Gabriel, T. W. Kirchstetter, O. L. Mayol-Bracero, V. Ramanathan, 2000. Origin of carbonaceous aerosols over the tropical Indian Ocean: Biomass burning or fossil fuels?, *Geophys. Res. Lett.*, 27(24), 4061-4064.
- Odum, J.R., T. Hoffmann, Bowman, F., R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld. 1996. Gas/Particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environmental Science and Technology* 30: pp. 2580-2585.
- Odum, J.R., T.P.W. Jungkamp, R.J. Griffin, H.J.L. Forstner, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld. 1997a. Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation. *Environmental Science and Technology* 31: pp. 1890-1897.
- Odum, J.R., T.P.W. Jungkamp, R.J. Griffin, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld. 1997b. The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. *Science* 276 : pp. 96-99.
- Oros, D.R., and B.R.T. Simoneit. 2000. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel* 79: pp. 515-536.
- Oros, D.R., and B.R.T Simoneit. 2001a. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry* 16: pp. 1513-1544.
- Oros, D.R., and B.R.T Simoneit. 2001b. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry* 16: pp. 1545-1565.
- Pandis, S.N., Harley, R.A., Cass, G.R., and Seinfeld, J.H., 1992. Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmospheric Environment* 26A: pp. 2269-2282.
- Pang Y., Ren Y., Obeidi F., Hastings R., Eatough D.J., Wilson WE., 2001. Semi-volatile species in PM_{2.5}: comparison of integrated and continuous samplers for PM_{2.5} research or monitoring. *Journal of the American Waste Management Association*, 24, 2563-2571.
- Pankow, J.F. 1994. An absorption model of the Gas/Aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment* 28, 2 : pp. 189-193.
- Pankow, J.F., J.H. Seinfeld, W.E. Asher, and G.B. Erdakos. 2001. Modeling the formation of secondary organic aerosol. 1. Application of theoretical principles to measurements obtained in the a-pinene/, b-pinene/, Sabinene/, D3-carene/, and cyclohexene/Ozone systems. *Environmental Science and Technology* 35: pp. 1164-1172.
- Patashnik, H., Rupprecht E.G., 1991. Continuous PM₁₀ measurements using the Trapped Element Oscillating MicroBalance, *J. of Air and Waste Manage. Assoc*, 41, 1079-1083.
- Penner, J.E., D. Hegg, and R. Leaitch. 2001. Unraveling the role of aerosols in climate change. *Environmental Science and Technology* 35: pp. 332A-340A.
- Pertuisot M.H., 1997. Transfert du carbone atmosphérique dans les neiges et les pluies. These de doctorat de l'université de Paris VII, 250pp.

- Peters, A., H.E. Wichmann, T. Tuch, J. Heinrich and J. Heyder. 1997. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 155, pp. 1376-1383.
- Pio, C.A., C.A. Alves, and A.C. Duarte. 2001a. Organic components of aerosols in a forested area of central Greece. *Atmospheric Environment* 35: pp. 389-401.
- Pio, C.A., C.A. Alves, and A.C. Duarte. 2001b. Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area. *Atmospheric Environment* 35: pp. 1365-1375.
- Price M., Bulpitt S. and M. B. Meyer, 2003. A comparison of PM10 monitors at a Kerbside site in the northeast of England. *Atmospheric Environment* 37, Pp 4425-4434.
- Putaud JP., Raes F., Van Dingenen R., Brüggemann E., Facchini MC., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hüglin C., Laj P. et al., A European aerosol phenomenology--2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment*, Volume 38, Issue 16, May 2004, Pages 2579-2595.
- Ricard V., Jaffrezo J.-L., Kerminen V.M., Hillamo R.E., Sillanpää S., Ruellan S., Liousse C., and Cachier H. (2002) Two years of continuous aerosol measurements in northern Finland. *J. Geophys. Res.*, 107, D11, 10,1029. ACH 10.
- Rogge, W.F., L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, and G.R. Cass. 1993a. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology* 27: pp. 636-651.
- Rogge, W.F., M.A. Mazurek, L.M. Hildemann, and G.R. Cass. 1993b. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment* 27A: pp. 1309-1330.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., M.A. Mazurek, and G.R. Cass. 1993c. Sources of fine organic aerosol. 5. Natural Gas Home Appliances. *Environmental Science and Technology* 27: pp. 2736-2744.
- Rogge, W.F., L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit. 1993d. Sources of fine Organic Aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science and Technology* 27: pp. 2700-2711.
- Rogge, W.F., L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, and G.R. Cass. 1993e. Sources of fine Organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: Roads as sources and sinks. *Environmental Science and Technology* 27: pp. 1892-1904.
- Rogge, W.F., L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, and G.R. Cass. 1996. Mathematical modelling of atmospheric fine particulate-associated primary organic compounds concentrations. *Journal of Geophysical Research* 101, D14: pp. 19379-19394.
- Rogge, W.F., L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit. 1998. Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, Oak, Synthetic Log combustion in residential fireplaces. *Environmental Science and Technology* 32: pp. 13-22.
- Röösli M., Braun-Fahrlander C., Kunzli N., Oglesby L., Theis G., Camenzind M., Mathys P., Staehelin J., 2000. Spatial variability of different fractions of particulate matter within an urban environment and between urban and rural sites, *J. of Air and Waste Manage. Assoc*, 50, 1115-1124.

- Ruellan, S., H. Cachier, A. Gaudichet, P. Masclet, and J. Lacaux, 1999. Airborne aerosols over central Africa during the Experiment for Regional Sources and Sinks of Oxidants (EXPRESSO), *J. Geophys. Res.*, 104(D23), 30,673–30,690.
- Ruellan, S., and H. Cachier. 2001. Characterization of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road. *Atmospheric Environment* 35: pp. 453-468.
- Russell L.M., 2003. Aerosol organic-mass-to-organic-carbon ratio measurements. *Environ. Sci Technol.*, 37, 2982-2987.
- Russell L.M., and Allen D.T., 2004. Seasonal and spatial trends in primary and secondary organic carbon concentrations in southeast Texas, *Atmospheric Environment*, Volume 38, Issue 20, Pages 3225-3239.
- Salam A., Bauer H., Kassin K., Ullah S.M. and Puxbaum H., 2003. Aerosol chemical characteristics of a mega-city in Southeast Asia (Dhaka-Bangladesh). *Atmospheric Environment*, Volume 37, Issue 18, June 2003, Pages 2517-2528.
- Salvi, S., A. Blomberg, B. Rudell, F. Kelly, T. Sandstöm, S.T. Holgate and A. Frew. 1999. Acute inflammatory responses in the airways and peripheral blood after short-term exposure to diesel exhaust in healthy human volunteers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 159, pp. 702-709.
- Savarino, J., M. Legrand, High northern latitude forest fires and vegetation emissions over the last millennium inferred from the chemistry of a central Greenland ice core, *J. Geophys. Res.*, 103(D7), 8267-8280, 10.1029/97JD03748, 1998.
- Saxena P., Hildemann L., 1996: Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *J. Atmos. Chem.* 24, 57-109.
- Sellegri K., P. Laj, F. Peron, R. Dupuy, M. Legrand, S. Preunkert, J.-P. Putaud, H. Cachier, G. Ghermandi, (2004). Mass balance of free tropospheric aerosol at the Puy de Dôme (France) in winter, *J. Geophys. Res.*, 108 (D11).
- Sempere R., Kawamura K. 1994: Comparative contributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 28, 449-459.
- Schauer, J.J., W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek and G.R. Cass. 1996. Source apportionment of airborne particulate matter using organics compounds as tracers. *Atmospheric Environment* 30, 22: pp. 3837-3855.
- Schauer, J.J., Cass, G.R., 1998. Organic compounds in wood smoke and their use as tracers for wood smoke present in atmospheric samples. AAAR, Annual conference abstract, Cincinnati OH, pp211.
- Schauer, J.J., M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit. 1999a. Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C1 through C29 organic compounds from meat charbroiling. *Environmental Science and Technology* 33: pp. 1566-1577.

- Schauer, J.J., M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit. 1999b. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C30 organic compounds from medium diesel trucks. *Environmental Science and Technology* 33: pp. 1578-1587.
- Schauer, J.J., M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit. 2001. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environmental Science and Technology* 35: pp. 1716-1728.
- Schauer, J.J., M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit. 2002a. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1-C32 organic compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environmental Science and Technology* 36: pp. 1169-1180.
- Schauer, J.J., M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit. 2002b. Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C1-C27 Organic compounds from cooking with seed oils. *Environmental Science and Technology* 36: pp. 567-575.
- Schauer, J.J., M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit. 2002c. Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C1-C27 Organic compounds from cooking with seed oils. *Environmental Science and Technology* 36: pp. 567-575.
- Schauer, J.J. et al., 2003. ACE-Asia intercomparison of a thermal-optical method for the determination of particle-phase organic and elemental carbon. *Environmental Science & Technology* 37, 993-1001.
- Schmid, H. et al. Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmospheric Environment* 35, 2111-2121, 2001.
- Schwartz, S.E. and A. Slingo. 1996. Enhanced shortwave cloud radiative forcing due to anthropogenic aerosols, in *Clouds, Chemistry and Climate* : pp. 191-236. Ed. Springer-Verlag, New York.
- Schwikowski M., Seibert P., Baltensberger U., and Gaggeler H.W. (1995). A study of an outstanding Saharan dust event at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland. *Atmos. Environ.*, 29, 1829-1842.
- Seinfeld, J. H. et Pandis, S.N. 1998, *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*. John Wiley and Sons, Inc. New York.
- Seinfeld, J.H., G.B. Erdaos, W.E. Asher, and J.F. Pankow. 2001. Modeling the formation of secondary organic aerosol (SOA). 2. The predicted effects of relative humidity on aerosol formation in the α -pinene, β -pinene, sabinene, D3-carene-, and cyclohexene-ozone systems. *Environmental Science and Technology* 35 : pp. 1806-1817.
- Sharp, J.H., 1973. Total organic carbon in seawater-comparison of measurements using persulfate oxidation and high temperature combustion. *Marine Chemistry*, 1, pp 211-229.
- Sheehan, P.E., and F.M. Bowman. 2001. Estimated effects of temperature on secondary organic aerosol concentrations. *Environmental Science and Technology* 35, 11: pp. 2129-2135.
- Simo, R., M. Colom-Altes, J.O. Grimalt, and J. Albaiges. 1991. Background levels of atmospheric hydrocarbons, sulfate and nitrate over western mediterranean. *Atmospheric Environment* 25A, 8: pp. 1463-1471.
- Sicre, M.A., J.C. Marty, A. Saliot, and X. Aparicio. 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over Mediterranean sea occurrence and origin. *Atmospheric Environment* 21, 10: pp. 2247-2259.

- Standley, L.J., and B.R.T. Simoneit. 1987. Characterization of extractable plant wax, resin and thermally matured components in smoke particles from prescribed burns. *Environmental Science and Technology* 21: pp. 163-169.
- Strader R., F. Lurmann and S.N. Pandis, 1999. Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter *Atmospheric Environment* 33, pp. 4849-4863.
- Sugimura, Y., and Susuki, Y., 1988. A high temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. *Marine Chemistry*, 24, pp 105-131.
- Sullivan, A.P., Weber, R.J., Clements, A.L., Turner, J.R., Bae, M.S., and Shauer J.J., 2004. A method for on-line measurements of water soluble organic carbon in ambient aerosol particles : Results from an urban site. *Geophys. Res. Lett.*, 31.
- Tang, H., Lewis, E.A., Eatough, D.J., Burton, R.M. and Farber, R.J., 1994. Determination of the particle size distribution and chemical composition of semi-volatile organic compounds in atmospheric fine particles with a diffusion denuder sampling system. *Atmospheric Environment* 28, pp. 939-947.
- Ten brink H., Maenhaut W., Hitzengerger R., Gnauk T., Spindler G., Even A., Chi X., Bauer H., Puxbaum H., Putaud J.P., Tursic J. and Berner A. INTERCOMP2000: the comparability of methods in use in Europe for measuring the carbon content of aerosol. *Soumis à Atmospheric Environment*.
- Thillet, J.J. 1997. *La météo de montagne*. Collection « Guides du Club Alpin Français », Ed. Seuil.
- Turpin B.J., and J.J. Huntzicker, 1991a. Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, Volume 25A, pp 207-215.
- Turpin, B.J., J.J. Huntzicker, S.M. Larson, and G.R. Cass, 1991b. Los Angeles summer midday particulate carbon: primary and secondary aerosol. *Environmental Science and Technology* 25: pp 1788 – 1793.
- Turpin, B.J., and J.J. Huntzicker, 1994. Investigation of organic aerosol sampling artefacts in Los Angeles basin. *Atmospheric Environment* 28, 19: pp. 3061-3071.
- Turpin B.J., and J.J. Huntzicker, 1995. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS, *Atmospheric Environment*, Volume 29 (23), pp 3527-3544.
- Turpin, B.J., P Saxena, and E. Andrews. 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere problems and prospects. *Atmospheric Environment* 34 : pp. 2983-3013.
- Turpin, B.J., and H.J. Lim. 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology* 35, 1: pp. 602-610.
- Van Dingenen R., Raes F., Putaud JP., Baltensperger U., Charron A., Facchini MC., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson HC. et al., A European aerosol phenomenology--1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment*, Volume 38, Issue 16, May 2004, Pages 2561-2577.

- Venkataraman, C., and S.K. Friedlander. 1994. Size distributions of Polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 2. Ambient measurements and effects of atmospheric processes. *Environmental Science and Technology* 28: pp. 563-572.
- Venkataraman C., Reddy C.K., Josson S., Reddy M.S., 2002. Aerosol size and chemical characteristics at Mumbai, India, during the INDOEX-IFP (1999). *Atmos. Environ.* Vol 36, pp 1979-1991.
- Viidanoja, J., M. Sillanpää, J. Laakia, V.M. Kerminen, R. Hillamo, P. Aarnio and T. Koskentalo. 2002. Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀ 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland. *Atmospheric Environment* 36: pp. 3183-3193.
- Wangersky, P.J., 1993. Dissolved organic carbon methods : a critical review. *Marine Chemistry*, 41, pp 61-74.
- Warneck, P. In-cloud chemistry open pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere. *Atmos. Environ.*, 37, 2423-2427.
- Watson J.G., Chow J.C., Lowenthal L.C., Pritchett, C.A., Frazier, C.A., Neuroth, G.R., and Robbins, R., 1994. Differences in the carbon composition of source profiles for diesel- and gasoline-powered vehicles. *Atmos. Environ.*, 28, 2493-2505.
- Watson J.G., Chow J.C. and J.E. Houck, 2001. PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995. *Chemosphere*, Vol 43, pp 1141-1151.
- Weingartner E., Keller C., Stahel W. A., Burtscher H. and Baltensperger U., 1997. Aerosol emission in a road tunnel, *Atmospheric Environment*, Volume 31, Pp 451-462.
- Whitby, K.T., Cantrell, B., 1976. Fine particles, in *International Conference on Environmental Sensing and Assessment*, Las Vegas, NV, Institute of Electrical and Electronic Engineers.
- Willeke, K. et Baron, P.A. (eds) 1993, *Aerosol Measurements, Principles, Techniques and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Wilson R.F., Measurement of organic carbon in sea water. *Limnology and Oceanography* 1961, 6, 259-261.
- Wilson R., et Spengler, J., 1996, *particles in our air : concentrations and health effects*. Harvard University Press, Boston
- Wotawa, G. and H. Kromp-Kolb. 2000. The research project VOTALP –general objectives and main results. *Atmospheric Environment* 34 : pp. 1319-1322.
- Yang, H., and J.Z. Yu. 2002. Uncertainties in charring correction in the analysis of elemental and organic carbon in atmospheric particles by thermal/optical methods. *Environmental Science and Technology* 36, 23 : pp. 5199-5204.
- Yao, X., Fang, M., Chan, C.K., Ho, K.F., and Lee, S. C., 2004. Characterization of dicarboxylic acids in PM_{2.5} in Hong Kong. *Atmospheric Chemistry* 38: pp. 963-970.
- Yu, J., D.R. Cocker, R.J. Griffin, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld. 1999a. Gas-Phase ozone oxidation of monoterpenes gaseous and particulate products. *Journal of Atmospheric Chemistry* 34: pp. 207-258.

- Yu, J., R.J. Griffin, D.R. Cocker, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld. 1999b. Observation of gaseous and particulate products of monoterpene oxydation in forest atmopsheres. *Geophysical Research Letters* 26, 8: pp. 1145-1148.
- Yu JZ, Xu J, and Yang H. (2002) Charring characteristics of atmospheric organic particulate in thermal analysis. *Envir. Sci. Technol.*, 36, 754-761.
- Yamasoe, M.A., P. Artaxo, A.H. Miguel, and A.G. Allen. 2000. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon basin water-soluble species and trace elements. *Atmospheric Environment* 34: pp. 1641-1653.
- Zappoli, S., A. Andracchio, S. Fuzzi, M.C. Facchini, A. Gelencsér, G. Kiss, Z. Krivácsy, A. Molnár, E. Mészáros, H.C. Hansson, K. Rosman and Y. Zebühr. 1999. Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmospheric Environment* 33, 17 : pp. 2733-2743.
- Zhang, X.Q., and P.H. Mc Murry, 1987. Theoretical analysis of evaporative losses from impactor and filter deposits. *Atmospheric Environment* 21 : pp. 1779-1789.

ANNEXE A.
TECHNIQUES D'ANALYSE

ANNEXE A : TECHNIQUES D'ANALYSE

A.1. Analyse de la matière carbonée (EC et OC)

A.1.1. Description de la technique

Les analyses de la matière carbonée particulaire ont été effectuées sur un appareillage Sunset Lab selon une méthode thermo-optique par transmission (figure A.1) décrite par Birch and Cary (1996) (voir chapitre I). La première partie du suivi continu (du 10/02/01 au 03/02/02 pour la série de St Jean, et du 21/02/01 au 07/02/02 pour la séries de Chamonix) à été analysée à l'INW de Gant (Belgique). Un analyseur a ensuite été disponible au LGGE à partir de Septembre 2002 pour effectuer le reste des analyses. Ces analyses ont été effectuées systématiquement avant celles des espèces ioniques et de WSOC afin de limiter les contaminations potentielles pour la matière organique.

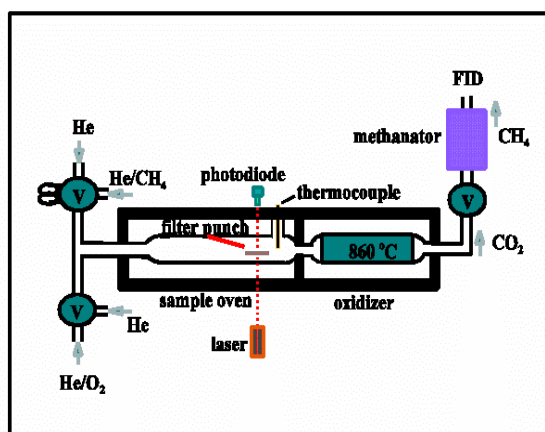


figure A.1: Schéma technique de l'analyseur de carbone.

La méthode permet la détermination des concentrations de carbone sur filtre en distinguant la fraction organique (Organic Carbon, OC) de la fraction élémentaire (Elemental Carbon, EC, ou «carbone suie») à l'aide de paliers de variations thermiques et d'un système de correction de la pyrolyse de OC pendant l'analyse basé sur le suivi de l'opacité du filtre par un Laser He-Ne. Le principe et une discussion sur la signification des mesures effectuées avec ce type d'appareil sont proposés au paragraphe I.2.2.

En pratique, la fraction de l'échantillon à analyser est introduite dans un four en quartz, puis soumise à 4 paliers de température croissante entre la température ambiante et 870 °C sous atmosphère d'hélium pur (figure A.2). Cette séquence permet la vaporisation de

fractions de carbone organique aux caractéristiques différenciées. La matière carbonée vaporisée est directement oxydée en CO_2 en passant à travers du dioxyde de manganèse (MnO_2) dans un four secondaire, puis réduite dans un troisième four sous forme de méthane (CH_4), à travers une brique imprégnée de nickel. La quantité de méthane produite est mesurée de façon continue avec un détecteur à ionisation de flamme (FID) (figure A.2, pic jaune). La détection FID est beaucoup plus sensible qu'une mesure directe du CO_2 par infra-rouge.

Le principe du FID est basé sur l'ionisation des molécules combustibles, dans une flamme constituée d'air et d'hydrogène, et en la mesure du courant résultant. En fait, le courant gazeux sortant de la colonne arrive dans une flamme d'hydrogène et d'air où la plupart des composés organiques sont détruits par combustion et produisent des ions capables de conduire l'électricité à travers la flamme. Une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes : une électrode de polarisation (brûleur) et une électrode conductrice qui collecte le courant ionique. On mesure ainsi la quantité d'atomes de carbone présents dans l'échantillon.

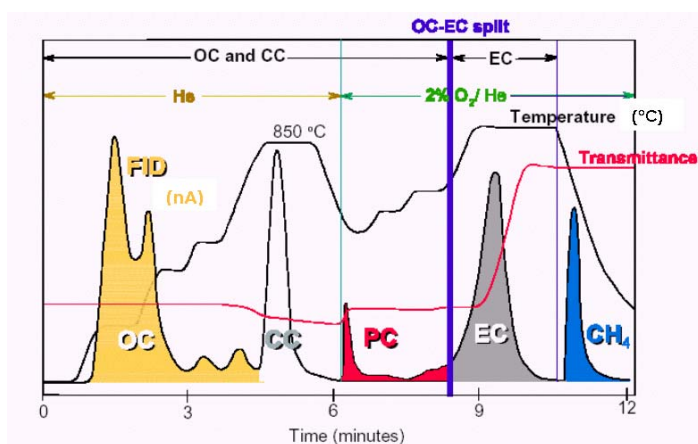


figure A.2: Thermogramme obtenu pour une analyse de fraction aérosol carbonée (à noter que les paliers de température ne correspondent pas à ceux utilisés pour notre étude).

Les carbonates inorganiques (par exemple CaCO_3) présents dans l'échantillon sont théoriquement reconnus par le logiciel de traitement du signal, produisant un pic caractéristique (figure A.2, pic blanc). Le flux d'hélium pur est ensuite remplacé par un flux d'hélium à 2% d'oxygène, permettant la combustion du carbone élémentaire en 3 fractions successives, de 600°C jusqu'à 900°C. De même que pour OC, le CO_2 produit par la combustion en milieu oxygéné est réduit sous forme de méthane, puis il est mesuré par le même détecteur, FID (figure A.2, pic gris).

Une calibration automatique par injection d'une quantité de méthane connue dans le four est réalisée en fin de séquence d'analyse (figure A.2 pic bleu). De plus, l'analyse tous les 5 à 7 échantillons d'un filtre imprégné de 15 μl de saccharose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) à 10,7 g/l, soit 67,5 μg de carbone organique, permet de vérifier la stabilité de l'ensemble l'appareillage.

L'originalité de la technique, par rapport aux méthodes classiques purement thermiques, repose sur la correction optique des artéfacts liés à la pyrolyse du carbone organique lors des montées successives en température. La correction est déterminée par le suivi continu de l'atténuation d'un faisceau laser au travers du filtre échantillon, la transmission diminuant de façon proportionnelle à la quantité de carbone pyrolysé (les variations de la transmission liées à la température du four sont aussi prises en compte). La correction appliquée correspond à la quantité de carbone mesurée sous la forme élémentaire dans la zone He+O₂, jusqu'au retour à la valeur de transmission initiale de l'échantillon (OC-EC split, figure A.2). Cette quantité est attribuée à l'OC.

Un paramètre important, outre le programme de température utilisé, est le temps de transit (noté TT) du gaz vecteur entre d'une part le four où se produit la volatilisation de l'échantillon et la mesure par LASER de la transmittance du filtre, et d'autre part la flamme du détecteur où la quantité de carbone évaporée du filtre est mesurée. En effet, la quantité de OC pyrolysé est déterminée par le retour à la valeur initiale du laser, au temps t . Or, la quantité de carbone détectée à cet instant par la FID est celle évaporée au temps $t - TT$. Il est donc nécessaire de connaître ce temps pour effectuer une correction de pyrolyse dans les conditions voulues. Notons enfin que ce temps de transit peut être réglé a posteriori, et un retraitement des données avec des TT différents est possible.

A.1.2. Paramètres techniques de l'analyseur et comparaison des données obtenues sur les analyseurs de Gant et Grenoble

Un certain nombre d'études ont montré que, pour une même technique utilisée, le résultat de la spéciation de EC et OC dépend de plusieurs paramètres. Dans le cas de la technique utilisée dans notre étude, ces paramètres incluent notamment le programme de température (Chow et al., 2001; Yu et al., 2002, Schauer et al., 2003, Maenhaut et al., 2004). Plus récemment, l'exactitude du réglage du temps de transit (TT) du gaz vecteur entre le premier four (où se produit la volatilisation de l'aérosol carbonée) et le détecteur FID a été mise en évidence comme un paramètre important (Maenhaut et al., 2004).

Ceci est crucial dans notre cas, dans la mesure où nos échantillons ont été analysés avec deux appareils, similaire certes, mais sur deux sites différents (le début des séries à Gant, la fin à Grenoble). Afin de pouvoir raccorder les séries, nous avons donc veillé à ce que les paramètres techniques de l'appareil soient les mêmes, c'est-à-dire un programme de température identique et un temps de transit identique.

Pour l'analyse des échantillons, nous avons utilisé un programme thermique unique : Sous flux d'hélium pur, 4 paliers de température croissante entre la température ambiante et 870 °C (250°C pendant 60s, 500°C pendant 50s, 650°C pendant 60s, 870°C pendant 50s). Puis, sous flux d'hélium à 2% d'oxygène, 4 paliers de température croissante entre la

température ambiante et 900 °C (600°C pendant 30s, 700°C pendant 30s, 850°C pendant 40s, 900°C pendant 75s).

Le temps de transit (TT), mesuré sur l'appareil de Gant, est de 13 secondes. Il était initialement sur l'appareil du LGGE réglé à 7s. Afin de raccorder les deux séries d'analyses, nous avons effectué des doubles analyses (à Gant et Grenoble) sur 78 échantillons. 15 échantillons analysés dans un premier temps à Grenoble ont été envoyés à Gant, et 63 échantillons déjà analysés à Gant ont été ré-analysés à Grenoble.

Rapport Gant/ Grenoble TT Grenoble	TC	EC		OC	
		7s	13s	7s	13s
Moyenne	0,93	0,79	0,89	0,96	0,94
Ecart type	0,07	0,17	0,07	0,08	0,08
Médiane	0,92	0,80	0,88	0,96	0,93
Valeur max	1,11	1,24	1,18	1,15	1,15
Valeur min	0,79	0,42	0,76	0,79	0,79

tableau A.1: Statistiques des réanalyses pour les valeurs de TC, EC et OC, avec un TT de 7 et 13 secondes sur l'appareil du LGGE.

Les statistiques des résultats des ré-analyses sont présentées dans le tableau A.1. Ces ré-analyses ont montré un bon accord sur la mesure de TC, mais de très nettes différences dans la séparation de EC et OC. Le rapport moyen entre les mesures de TC à Gant et Grenoble est de 0.93, soit inférieures à Gant en moyenne de 7%. Ce résultat s'apparente à une déviation entre les deux appareils, d'autant plus que la médiane est très proche de cette moyenne. Elle est tout à fait acceptable au vue des autres incertitudes, notamment sur le prélèvement de OC, et aussi du fait que la plupart des échantillons (63 sur 78) ont été ré-analysés à Grenoble plus d'un an après leur première analyse à Gant. Le mode de conservation des échantillons est donc très satisfaisant. Les valeurs de TC n'ont donc pas été corrigées.

En pratique, le TT était réglé initialement sur l'appareil à 7s. C'est lors des ré-analyses qu'un problème est apparu. Comme le montre le tableau A.1, les mesures de OC sont peu affectées par rapport à TC. Par contre, les mesures de EC montrent de grandes disparités, avec des valeurs en moyenne 20% inférieures sur l'analyseur de Grenoble par rapport à Gant, et une grande dispersion de points. Le problème a été en grande partie résolu en mesurant le TT sur l'appareil de Grenoble. La mesure, selon une méthode proposée par Willy Maenhaut (communication personnelle), nous a permis de constater que le TT était de l'ordre de 13 seconde sur l'appareil de Grenoble. Les résultats des ré-analyses ont été retraitées avec ce nouveau TT, et les résultats sont beaucoup plus cohérents avec ceux obtenus pour TC, avec 11% de baisse de EC entre Grenoble et Gant, 6% pour OC, à comparer avec les 7% pour TC (voir figures A.3 et A.4).

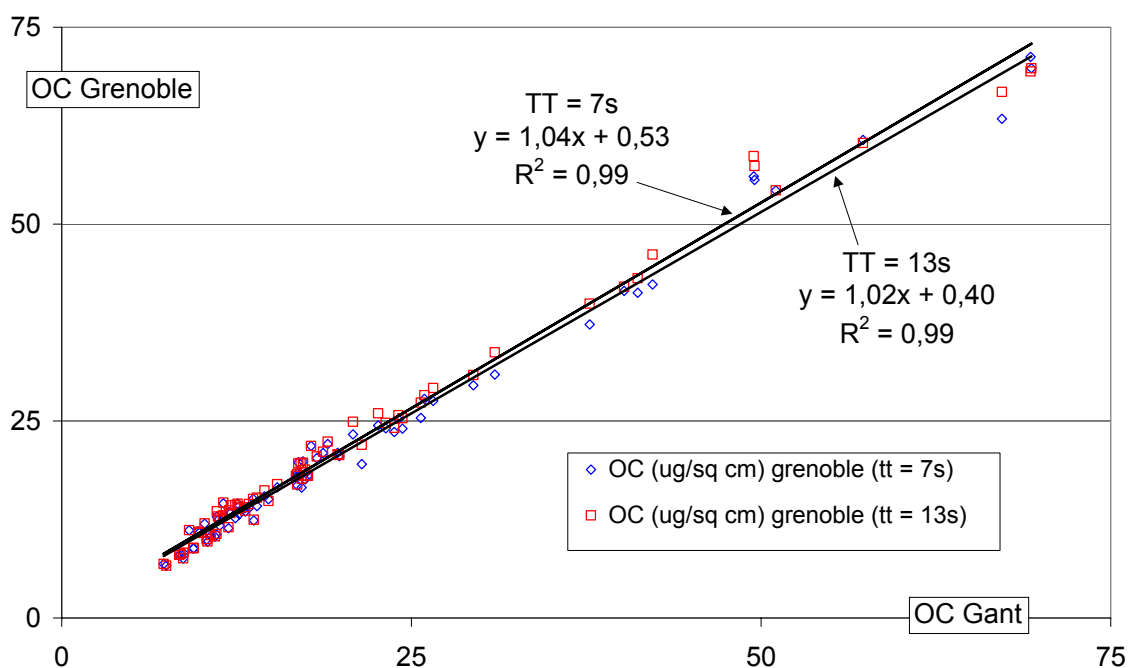


figure A.3: Corrélations entre les quantités de OC mesurées à Gant et celle mesurées à Grenoble avec pour Grenoble : en bleu, un TT de 7s, en rouge, un TT de 13s.

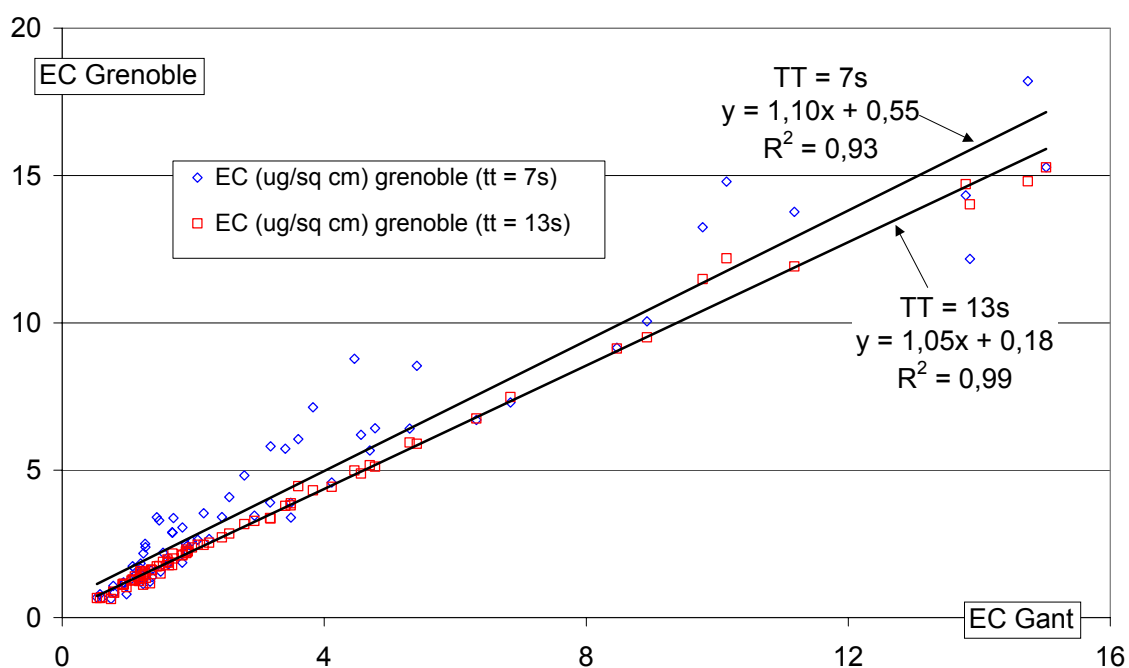


figure A.4: Corrélations entre les quantités de OC mesurées à Gant et celle mesurées à Grenoble avec pour Grenoble : en bleu, un TT de 7s, en rouge, un TT de 13s.

A.2. Analyse des espèces ioniques

L'analyse de la fraction ionique particulière se fait par chromatographie ionique en phase aqueuse. Les filtres doivent donc être extraits afin de solubiliser puis analyser la

fraction ionique initialement sous forme particulaire. Les analyses ont lieu dans les salles sans poussières (classe 10 000) du LGGE, les opérateurs portent des blouses et sur-bottes non émissives de poussière et sont munis de gants en vinyle. Toutes les manipulations ont lieu sous hotte à flux laminaire (classe 100).

A.2.1. Extraction des filtres

Un poinçon circulaire de 18 mm de diamètre est d'abord prélevé sur les filtres, et stocké en vue de l'analyse ultérieure de la fraction soluble du carbone organique (voir paragraphe A.3). La partie extérieure du filtre, non exposée à l'air filtré mais en contact avec le porte filtre est ensuite enlevée à l'aide d'un poinçon de 38 mm, afin d'améliorer les niveaux de blancs et d'abaisser les limites de détection. La partie restante du filtre est enfin extraite dans un bain de 15 ml d'eau MilliQ dans une bouteille en verre étanche, pendant une durée de 40 min avant analyse.

A.2.2. Analyse par chromatographie ionique

L'analyse de la fraction ionique des aérosols a été réalisée avec des chromatographes Dionex DX100 (analyse des cations) et DX500 (analyse des anions). La chromatographie ionique est une technique ultra sensible reposant sur la séparation de différentes espèces ioniques en solution aqueuse sur une résine échangeuse d'ions, suivie d'une quantification par détection conductimétrique de ces espèces.

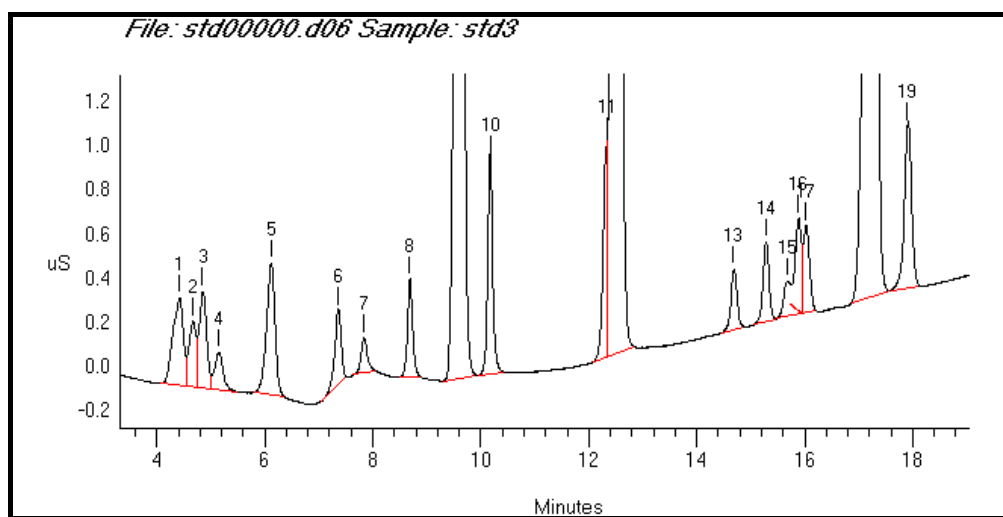


figure A.5: Chromatogramme d'une solution standard d'anions selon la méthode décrite ci-dessus. Les numéros des pics caractéristiques de chacune des espèces se réfèrent au tableau A.2. Les concentrations sont de 30ppb (ng/g) pour toutes les espèces (sauf Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} à 500ppb).

L'échantillon est filtré lors de son injection dans le chromatographe à l'aide d'une seringue et d'un pré-filtre (Acrodisk 0,2 μm), soigneusement rincés préalablement avant chaque utilisation. La phase mobile (échantillon emmené par un éluant) passe dans la colonne

de séparation contenant la phase stationnaire (résine contenue dans la colonne de séparation). Chaque espèce ionique contenue dans l'échantillon interagit avec les sites actifs de la résine, et se trouve plus ou moins retenue selon son affinité avec ceux-ci. Le temps mis par chaque ion pour traverser la colonne (temps de rétention) est une caractéristique de l'ion par rapport à la phase stationnaire et à la concentration de l'éluent utilisé. En sortie de colonne, la phase mobile traverse une colonne à micromembrane de suppression, permettant, par réaction acide-base ou électrolyse, de diminuer la forte conductivité de l'éluent et ainsi d'abaisser la valeur du bruit de fond de conductivité. En sortie de colonnes, le passage des ions en fonction du temps est ensuite détecté par une cellule conductimétrique. Un logiciel de pilotage (Peaknet, commercialisé par Dionex) permet d'enregistrer les chromatogrammes (l'évolution de la conductivité en fonction du temps, figure A.5), et de calculer l'aire de chacun des pics des espèces, proportionnelle à la concentration.

N°	Nom	Abréviation	Formule
1	fluor	F	F^-
2	acétate	Ace	CH_3COO^-
3	glycolate	Gly	$HOCH_2COO^-$
4	propionate	Pp	$CH_3CH_2COO^-$
5	formate	For	$HCOO^-$
6	méthanesulfonate	MSA	$CH_3SO_3^-$
7	valérate	Val	$CH_3(CH_2)_3COO^-$
8	glyoxylate	Glyo	$HCOCOO^-$
9	chlorure	Cl	Cl^-
10	nitrite	NO2	NO_2^-
11	bromure	Br	Br^-
12	nitrate	NO3	NO_3^-
13	glutarate	Glu	$(CH_2)_3C_2O_4^{2-}$
14	malate	Mali	$CH_2CH(OH)C_2O_4^{2-}$
15	carbonate		CO_3^{2-}
16	malonate	Malo	$CH_2C_2O_4^{2-}$
17	tartarate	Tart	$(CH(OH))_2C_2O_4^{2-}$
18	sulfate	SO4	SO_4^{2-}
19	oxalate	Ox	$C_2O_4^{2-}$

tableau A.2: Espèces chimiques détectées dans l'analyse présentée sur la figure 3.

L'appareil utilisé pour l'analyse des cations (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) est un Dionex 100, équipé avec une colonne CS12 fonctionnant en mode isocratique (la concentration de l'éluent est constante au cours de l'analyse), le volume de la boucle d'injection est de 700 μ L. La méthode mise au point pour l'analyse des aérosols est de 15 min.

L'éluent est de l'acide méthane-sulfonique (MSA) de concentration 15mM. La colonne de suppression est une CSRS (Cation Self Regeneration System) fonctionnant sur le principe d'une neutralisation électrochimique de l'éluent.

L'appareil utilisé pour l'analyse des anions est un Dionex 500 équipé avec une colonne AS11, fonctionnant avec des gradients de concentrations d'éluent. Pour ce type d'analyse, l'utilisation d'un éluent de plus en plus concentré permet la séparation d'espèces aux propriétés très différentes vis à vis des équilibres entre la phase stationnaire et la phase mobile. Ainsi, l'augmentation progressive de la force ionique de l'éluent permet l'élution d'espèces très retenues par la colonne (comme l'ion oxalate), tout en permettant une bonne séparation initiale des ions faiblement retenus. L'éluent utilisé est un mélange quaternaire de solutions de soude à faible (2,5 mM) et forte (100mM) concentrations, de méthanol et d'eau MilliQ, dont les proportions varient au cours de l'analyse. L'intérêt du méthanol pour ce type d'analyse réside dans sa capacité (par adsorption sur la résine) à faire varier les volumes respectifs des phases mobiles et fixes. Le méthanol est utilisé en mélange avec 10% d'eau MilliQ afin d'éviter des réactions exothermiques produisant des dégazages directement dans la colonne lors de l'analyse. La neutralisation de l'éluent est réalisée avec une solution d'acide sulfurique. Le volume de la boucle d'injection est aussi de 700µL. Le temps d'analyse pour la méthode mise au point pour l'analyse des aérosols est de 22 min et permet la séparation d'une grande variété d'espèces (voir figure A.5 et tableau A.2).

Pour déterminer les concentrations des espèces dans les échantillons, il est nécessaire de réaliser un étalonnage. Des solutions étalons sont préparées et analysées pour chaque journée d'analyse. Les chromatogrammes obtenus servent de références pour les temps de rétentions (identification des pics) et les aires de chaque pic (correspondant aux concentrations connues des espèces de la solution standard). Les solutions étalons sont préparées sous hotte à flux laminaire par dilution et mélange de solutions mères à 1000ppm de chaque espèce connue. Les concentrations de ces solutions sont choisies de manière à couvrir les gammes de concentration rencontrées dans les aérosols. Quatre standards sont préparés pour les anions, de concentrations 50, 150, 500 et 1500 ppb pour les anions majeurs (Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-}) et de 3, 9, 30 et 90 ppb pour les anions mineurs (cf table 2); sept standards sont utilisés pour les cations, de concentration 3, 9, 30, 90, 180, 400 et 700 ppb pour les 5 espèces concernées (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}).

A.3. Analyse du carbone organique soluble

Il existe plusieurs méthodes d'analyse de OC soluble. Nous proposons ici une brève description des méthodes existantes, essentiellement basée sur les travaux de thèse de Pertuisot (1997). La fraction de carbone soluble a été analysée dans nos échantillons avec un analyseur commercial de Carbone Organique Total, Modèle 700 TOC (OI Analytical). La méthode

utilisée est une variante de la méthode chimique de Menzel et Vaccaro (1964). Elle est basée sur le principe de l'oxydation chimique à chaud de l'échantillon et détection du CO₂ par infrarouge. La mise en route, les tests de répétitivité, l'étalonnage de l'appareil ont fait l'objet d'un rapport de DUT chimie analytique (Delaval, 2004), et sont détaillés ici.

A.3.1. Différentes techniques d'analyse du OC soluble

Il existe 4 méthodes d'analyse du carbone dissous décrites dans la littérature. Toutes présentent une première phase incontournable qui consiste en l'élimination du carbone inorganique. Cette élimination se fait par acidification de l'échantillon suivie d'un dégazage du CO₂ formé. La principale différence entre les diverses méthodes repose sur le mode utilisé pour oxyder le carbone dissous et/ou particulaire en CO₂. Ces 4 méthodes ont été principalement décrites pour l'analyse du carbone organique dissous dans l'eau de pluie et dans l'eau de mer.

Oxydation chimique:

La méthode de Menzel et Vaccaro (1964) est restée comme la référence de la méthode d'oxydation, même si ultérieurement des modifications y ont été apportées (Sharp, 1973).

5 millilitres d'échantillon filtré sont injectés dans une ampoule en verre. Ensuite, 0,1g de K₂S₂O₈ et 0,2 ml de H₃PO₄ à 3% sont introduits dans l'ampoule. L'élimination du CO₂ formé par acidification est assurée par bullage d'azote à 200 ml/min pendant trois minutes. L'ampoule est ensuite scellée pour être amenée par autoclavage à 130°C pendant trente minutes. C'est pendant cette phase que se fait l'oxydation du carbone organique. Après refroidissement, le CO₂ formé durant l'oxydation est amené à un détecteur infrarouge. Le principal problème est l'efficacité de l'oxydant : au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, l'oxydant est dilué. Des étalonnages effectués avec du dextrose ont montré 100% d'oxydation pour différents types d'échantillons, mais les auteurs évoquent la possibilité d'une efficacité moindre pour des hydrocarbures polycycliques et « polymérisés ».

Oxydation par rayonnement Ultra-Violet:

Cette technique, également initiée dans les années 1960 (Armstrong et al., 1966), s'est ensuite rapidement répandue car elle permet d'analyser des échantillons de façon automatique (Collins et Williams, 1977). Après acidification et purge, l'échantillon est injecté dans un capillaire en quartz enroulé autour d'une lampe U.V. permettant l'oxydation. Les diverses méthodes utilisent majoritairement des lampes à mercure ($\lambda = 252$ nm) mais elles diffèrent par l'intensité de la source utilisée et le temps d'exposition. Les avantages par rapport à

l'oxydation chimique sont des conditions d'analyse plus simples (température ambiante, pas de manipulations d'ampoules, etc.). Mais, il s'avère que cette méthode ne permet pas d'oxyder les particules (Wangersky, 1993). La méthode U.V. n'est pas nécessairement plus efficace que l'oxydation chimique mais les deux méthodes oxyderaient des composés organiques différents (Wangersky, 1993).

Combustion à haute température d'échantillons déshydratés:

Les méthodes par combustion sèche comprennent une acidification et une déshydratation des échantillons suivies d'une combustion à haute température. Les variantes proviennent principalement de la méthode utilisée pour déshydrater l'échantillon. Ils peuvent être chauffés à 60°C ou lyophilisés (Gordon et Sutcliffe, 1973), d'autres méthodes combinent des techniques de vide (Mackinnon, 1978). Les deux premières méthodes nécessitent beaucoup de temps ; toutes présentent le désavantage que le réacteur puisse être facilement contaminé (Wangersky, 1993).

Combustion catalysée à haute température d'échantillons humides (CCHT):

Les premiers appareils fonctionnant par CCHT ont été construits en 1973 (Sharp, 1973). Mais c'est seulement à partir de 1988 (Sugimura et Suzuki, 1988), après sa modification, que cette méthode s'est largement développée.

Après la collecte, l'échantillon est immédiatement filtré et acidifié par 1 ml de H_3PO_4 à 10%. Le CO_2 formé est purgé par bullage d'oxygène à 100 ml/min. 200 μ l d'échantillon sont injectés dans une colonne à 680°C sous flux d'oxygène où se trouve de l'alumine imprégnée de platine comme catalyseur. Le CO_2 formé est détecté par infrarouge.

A.3.2. Méthode utilisée au LGGE

Pour analyser la fraction de carbone soluble présent dans nos échantillons, nous avons utilisé un analyseur commercial de Carbone Organique Total, Modèle 700 TOC (OI Analytical). La méthode utilisée est une variante de la méthode chimique de Menzel et Vaccaro (1964). Elle est basée sur le principe de l'oxydation chimique de l'échantillon et détection du CO_2 par infra-rouge. Le mode de fonctionnement de l'appareil dans les conditions standards est décrit ci-dessous.

A.3.2.1. Description

L'échantillon est injecté de façon automatique à l'aide d'une pompe dans une boucle de 10 ml. Ces 10 ml d'échantillon présents dans la boucle sont ensuite injectés dans le réacteur chauffé à 100°C. 200 μ l d'acide phosphorique à 5 % en volume sont introduits dans

le réacteur entraînant une acidification de l'échantillon ($\text{pH} = 2,2$) qui transforme le carbone inorganique en CO_2 .

Durant deux minutes et demie, l'échantillon est soumis à un bullage d'hélium à 80 ml/min afin d'éliminer de l'échantillon tout le CO_2 qui s'est formé à partir des carbonates : c'est le Carbone Inorganique Total (TIC). Ce gaz est entraîné jusqu'à un piège à CO_2 maintenu à 25°C , qui concentre le gaz. A la fin du dégazage, le piège est rapidement chauffé à 200°C , désorbant ainsi le CO_2 dirigé par le flux d'hélium vers le détecteur infra-rouge. La réponse du détecteur est proportionnelle à la quantité de carbone présent dans l'échantillon.

Alors que le carbone inorganique est en phase de détection, 1 ml de persulfate de sodium à 100 g/l est injecté dans le réacteur (à 100°C) afin d'oxyder le carbone organique en CO_2 et mesurer ensuite le Carbone Organique Total (TOC).

Pendant l'injection de l'oxydant, le flux de gaz est arrêté pour une durée de deux minutes et demie. Au bout de ce laps de temps, le dégazage est relancé durant à nouveau deux minutes et demie. La procédure qui suit est la même que pour le piégeage et la détection du CO_2 provenant du carbone inorganique.

La durée d'analyse standard d'un échantillon est donc de 8 minutes. Nous avons ajouté 3 minutes de temps d'oxydation supplémentaire, plus pour nous permettre de préparer les échantillons successifs (et ainsi de faire des analyses en continu) que pour augmenter l'efficacité d'oxydation. La durée totale d'analyse d'un échantillon est donc de 11 minutes dans notre cas.

En fin d'analyse, l'appareil donne deux mesures (en mV) pour le TIC et le TOC. Dans notre cas, la conversion de la tension de sortie du TOC en masse de carbone (μgC) se fait par l'intermédiaire d'un étalonnage préalable décrit dans le paragraphe A.3.2.4. Nous n'avons pas considéré ici les mesures de TIC.

A.3.2.2. Les réactifs

Cet appareil utilise deux réactifs pour les différentes phases de l'expérience : un oxydant, du persulfate de sodium à 100 g/l et un acide (acide phosphorique dilué à 5 % en volume). D'après des études précédentes (Wilson, 1961 ; Pertuisot, 1997), le persulfate est considéré comme l'oxydant le plus adapté et qui permettait d'obtenir les résultats les plus sûrs pour des échantillons atmosphériques. Les réactifs doivent être purgés par l'hélium (pression de 3 bars) pendant environ 30 minutes avant de lancer des analyses. Ces réactifs sont introduits en excès dans les échantillons pour pouvoir être sûr de détecter tout le TIC et le TOC présents. Des tests complets sur les concentrations et les volumes des réactifs ont été réalisés par Pertuisot (1997), qui ont montré une bonne adéquation de ces concentrations pour des échantillons d'aérosol.

A.3.2.3. Tests effectués

Différents tests de stabilité de l'appareil ont été effectués afin d'évaluer les incertitudes sur nos mesures. Ces tests sont réalisés avec des échantillons réels provenant du programme POVA. Cela nous a permis de vérifier le bon fonctionnement de l'appareil, avec des conditions expérimentales identiques à celles que l'on rencontrera dans l'analyse des échantillons POVA.

Tests de répétitivité avec une solution de sucrose :

Une solution de sucrose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) à 2,1 ppm est analysée successivement 6 fois, avec un temps total de réaction de 10 minutes. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau A.3.

N° d'injection	Réponse (mV)
1	454,9
2	459,7
3	460,6
4	463,4
5	460,2
6	462,7
Moyenne	460,3
Ecart type	3,0
Coefficient de variation	0,7 %

tableau A.3: test de répétitivité avec du sucrose.

On voit que la réponse de l'appareil est très stable au cours du temps (coefficient de variation (COV) de 0,7 %). La petite variation de tension observée peut venir du fait que la qualité de l'eau Elga (eau ultra pure) utilisée pour la préparation des échantillons se détériore au cours du temps, bien que ceux-ci soient conservés en bouteille étanche (flacon Schott).

Test de l'importance du temps de réaction d'oxydation:

9 poinçons provenant d'échantillons réels sont mis dans un même Schott avec 80 ml d'eau Elga. Après une période initiale de 30 minutes d'extraction, cette solution est successivement analysée 4 fois dans les mêmes conditions que des échantillons réels, en faisant varier le temps supplémentaire de réaction de 0 à 7 minutes, en plus des 2,5 minutes de temps standard. Les résultats sont présentés dans le tableau 2, dans l'ordre de passage des solutions dans l'appareil.

Temps de réaction supplémentaire	Réponse (mV)
+ 0 min.	346,3
+ 3 min.	351,2
+ 5 min.	357,1
+ 7 min.	359,5
Moyenne	353,6
Ecart type	5,9
Coeff. var.	1,7 %

tableau A.4: test de l'importance du temps de réaction.

Les valeurs données par l'analyseur sont stables pour des temps de réaction d'oxydation différents. On obtient un COV de 1,7%. On peut conclure qu'il n'y a pas de grandes variations de concentrations du carbone organique soluble en fonction du temps de réaction. Les deux minutes et demi d'oxydation sont donc suffisantes pour analyser tout le WSOC présent dans les échantillons. L'oxydation semble complète dans nos conditions analytiques ($t = 5,5$ min.) pour un échantillon d'aérosol « moyen » provenant des vallées. On observe une augmentation de la réponse avec l'attente après préparation.

Test de répétitivité :

Des échantillons sont préparés à partir de filtres exposés provenant des vallées. 3 poinçons de 18 mm de diamètre sont obtenus dans un filtre de 45 mm ; et préparés et analysés comme des échantillons réels. Ce test est réalisé avec trois filtres différents. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

	Réponse (mV) échantillon A	Réponse (mV) échantillon B	Réponse (mV) échantillon C
Analyse 1	151,1	260,2	244,2
Analyse 2	152,2	267,0	245,0
Analyse 2	155,1	271,1	249,5
Moyenne	152,8	266,1	246,2
Ecart type	2,0	5,5	2,9
Coeff. Var.	1,3 %	2,1 %	1,2 %

tableau A.5: test de répétitivité.

On observe des résultats ayant un coefficient de variation de 1,3%, 2,1% et 1,2% pour les trois filtres. La réponse donnée en TOC est donc stable pour un même filtre. On peut donc conclure à la fois à une bonne répétitivité de la manipulation (pas de contaminations), et aussi que la répartition de la matière carbonée sur les filtres est suffisamment homogène. On observe encore une augmentation de la réponse avec l'attente après préparation.

Conclusion :

D'après tous ces tests, l'analyseur de carbone organique dissous est adapté aux échantillons du programme POVA. Ils nous permettent d'avoir confiance dans les pourcentages de WSOC que l'on trouvera en analysant les filtres collectés lors des campagnes de suivi continu du programme POVA. On peut conclure à une incertitude de mesure sur nos résultats de l'ordre de 3 à 5 %.

Deux points nécessitent cependant encore d'être testés. D'une part, pour les 3 manipulations, on observe une augmentation des concentrations avec le temps d'attente pour l'analyse. C'est donc un paramètre important à contrôler. D'autre part, il est aussi nécessaire de considérer l'influence du temps de bullage pour l'analyse du TIC qui peut faire dégazer des espèces soluble très volatils (comme les acides organiques légers). Des tests ont été effectués sur ce point par Pertuisot (1997).

A.3.3. Mode opératoire et étalonnage

Sur une grande partie des filtres recueillis lors du suivi continu de POVA, et après les analyses de OC/EC et de chromatographie ionique, une aliquote de filtre (poinçon de 18 mm de diamètre) a été préservée.

Pour l'analyse de la fraction soluble, ce poinçon est dilué dans 18 ml d'eau Elga, dans un Schott en pyrex. L'analyseur en prélève 16 ml pour remplir la boucle de 10 ml. Après 30 minutes d'extraction (contact entre le filtre et l'eau + agitation manuelle), on prélève la solution avec une seringue et on filtre cette solution avec un filtre IC (préalablement nettoyé à l'eau ultra pure) Acrodisc 0,2 μm pour éviter que des particules n'encrassent l'appareil. On assimile ainsi que la fraction soluble du carbone organique à la fraction filtrée. Ces manipulations sont effectuées sous hotte à flux laminaire, et avec des gants en latex pour éviter toutes contaminations. Après cette étape de filtration, l'échantillon est immédiatement présenté au capillaire d'entrée de l'OI 700, puis l'appareil effectue les différentes opérations décrites ci-dessus.

Il a été parfois nécessaire de diluer 2 ou 3 poinçons provenant d'échantillons successifs dans le même Schott, suivant la quantité de carbone présent sur les filtres (donnée par les analyses de EC-OC) afin d'obtenir un bon compromis entre la concentration attendue et le volume de dilution minimal nécessaire (18 ml).

A.3.3.1. Etalonnage

La conversion des mV (donnés par l'appareil) en concentration de C se fait grâce à un étalonnage externe. Cet étalonnage est effectué au début de chaque journée d'analyse. Cela permet aussi de tester la répétitivité des manipulations d'une journée sur l'autre. Les étalons sont préparés à partir d'une solution mère de sucrose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) de concentration 4,20 $\mu\text{gC}/\mu\text{L}$ (4200 ppm). L'étalonnage se fait avec 5 solutions de concentrations différentes entre 0 et 42 μgC . Cette gamme couvre le domaine de linéarité du détecteur (entre 0 et 1000 mV).

La figure A.3 présente la droite d'étalonnage construite à partir de la moyenne de toutes les valeurs des calibrations effectuées au début de chaque journée d'analyse.

On trouve une pente de $0,051 \mu\text{gC}/\text{mV}$, très proche de celle proposée par le constructeur (OI Analytical) et de celle donnée par Pertuisot (1997) qui a travaillé sur le même modèle d'analyseur (respectivement $0,052 \mu\text{gC}/\text{mV}$ et $0,055 \mu\text{gC}/\text{mV}$ pour ces deux études). On constate que cette droite ne passe pas par l'origine (tension non nulle pour une concentration de $0 \mu\text{gC}$). On retrouve probablement là une contamination résiduelle de l'eau Elga au cours de son exposition à l'air du laboratoire.

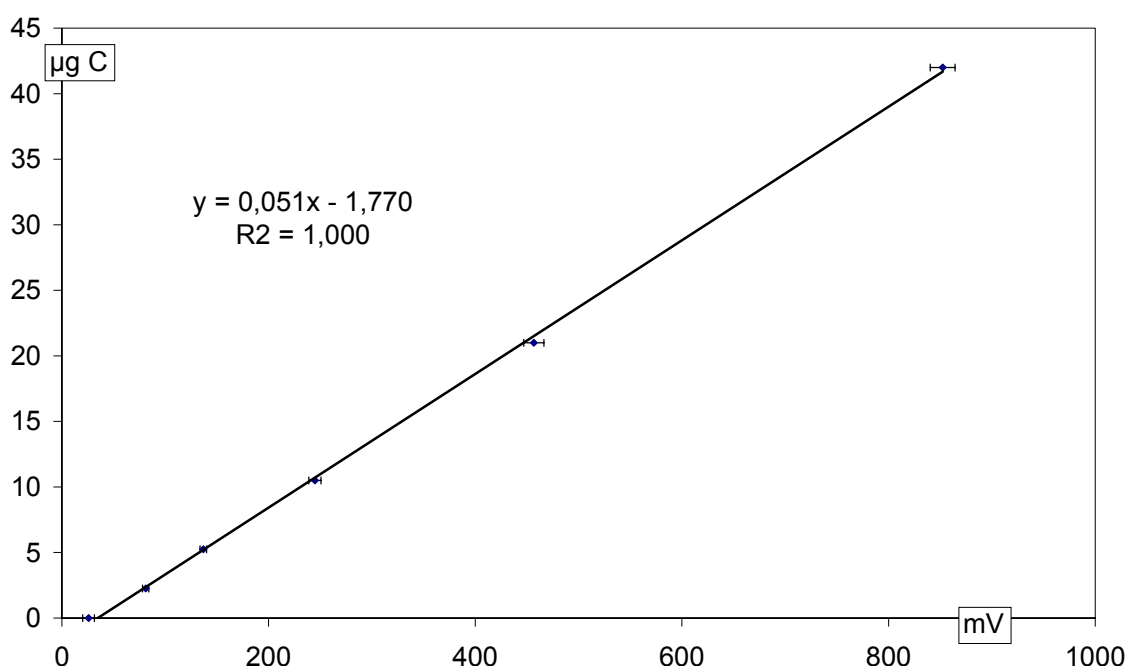


figure A.6: Droite moyenne d'étalonnage.

Les équations des droites de calibration permettent de convertir les valeurs de tension données par le détecteur infra-rouge en quantité de carbone. Ce résultat correspond à la masse d'atomes de carbone portés par le carbone organique soluble présent dans les 10 ml.

ANNEXE B. ARTICLE :
EVOLUTION OF ORGANIC AND INORGANIC
COMPONENTS OF AEROSOL DURING A SAHARAN DUST
EPISODE OBSERVED IN THE FRENCH ALPS

Aymoz¹ G., Jaffrezo^{1,*} J.-L., Jacob² V., Colomb^{2,3} A., and George⁴ Ch.

1 : Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE-CNRS),
54 rue Molière, 38402 Saint Martin D'Hères Cedex, France

2 : Groupe de Recherche en Environnement et Chimie Appliquée (GRECA)
IUT de Chimie, UJF, 39-41 Bd Gambetta, 38 000 Grenoble, France

3 : now at Max Planck Institut fur Chemie, Postfach 3060, 55020 Mainz, Germany

4: Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement (UCLB-CNRS),
43 boulevard du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne, France

***** : corresponding author : JL Jaffrezo : tel +33 (0)4 76 82 42 32.
Email : jaffrezo@lgge.obs.ujf-grenoble.fr

Evolution of organic and inorganic components of aerosol during a Saharan dust episode observed in the French Alps

G. Aymoz¹, J.-L. Jaffrezo¹, V. Jacob^{2,*}, A. Colomb^{2,*}, and Ch. George³

¹Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE-CNRS), 54 rue Molière, 38402 Saint Martin D'Hères Cedex, France

²Groupe de Recherche en Environnement et Chimie Appliquée (GRECA) IUT de Chimie, UJF, 39–41 Bd Gambetta, 38000 Grenoble, France

³Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement (UCLB-CNRS), 43 boulevard du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne, France

* now at: Max Planck Institut für Chemie, Postfach 3060, 55020 Mainz, Germany

Received: 1 March 2004 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 12 July 2004

Revised: 30 September 2004 – Accepted: 5 December 2004 – Published: 9 December 2004

Abstract. A Saharan dust event was observed in a rural area in the Maurienne Valley (French Alps) in summer 2000. Detailed data on PM₁₀, particle numbers, and aerosol chemistry (ionic species and Elemental Carbon (EC) and Organic Carbon (OC)) are presented. The comparative evolutions of particle numbers and chemistry (calcium, sodium, and sulfate) show that the overall period included two episodes of dust particles with very distinct chemistry, followed by an episode with a large increase of the concentrations of species with an anthropogenic origin. The overall data set does not indicate large interactions between the dust particles and compounds from anthropogenic origin (sulfate, nitrate) or with organic carbon, all of these species showing very low concentrations. Simplistic calculations indicate that these concentrations are consistent with our current knowledge of adsorption processes of gases on mineral dust in a clean air mass.

1 Introduction

Atmospheric dust aerosol load plays an important role in the Earth's climatic system. The Sahara is among the world largest source of dust aerosol (Swap et al., 1996) and a large part of the northern hemisphere is influenced by these emissions. Frequent dust inputs are experienced in southern Europe, for example in Spain (Rodriguez et al., 2001), but events are also seen up north, i.e. in the United Kingdom (Ryall et al., 2002). The frequency of dust events varied over the last decades (Goudie and Middleton, 2001) and De

Angelis and Gaudichet (1991) showed that these inputs increased over some parts of Europe between 1970 and 1985, as recorded in an ice core drilled in the Mont-Blanc area.

Goudie and Middleton (2001) reviewed the knowledge about global impact and environmental changes due to atmospheric Saharan dust inputs. These inputs are characterized by a large mass of particles leading, among other, to a dramatic increase of the PM₁₀ load at ground level. Dust particles can react with different species, including those of anthropogenic origin (Usher et al., 2003). These exchanges can affect optical properties, size distribution and chemical composition of aerosol. Data on the increase of nitrate and sulfate associated with mineral dust during transport show that heterogeneous reactions can take place onto mineral dust surface. These interactions become well known and documented (Schurath and Neumann, 2003). Further, ozone decomposition on mineral dust is altering the surface of dust particles (Dhandapani and Oyama, 1997; Ouerdeni et al., 1996), potentially influencing interactions with other trace gases (Hanisch and Crowley, 2003a).

However, little is known about the interactions between dust aerosol and organic compounds or elemental carbon. Li et al. (2001) presented a laboratory study focussed on the heterogeneous reactions of some volatile organic compounds (VOCs) on crustal elements (see also Goss, 1992; Goss and Heisenreich, 1996) and demonstrated the possible impact of these reactions on the HO_x budget in the lower troposphere. Field investigations on such chemical interactions are not numerous. In the framework of the Saharan Dust Experiment (SHADE), no carbonaceous matter was detected in dust samples (Formenti et al., 2003). Conversely, one result of the ACE ASIA program (Huebert et al., 2003) was that air pollution modifies dust aerosol in many ways, by adding acidic

Correspondence to: J.-L. Jaffrezo
(jaffrezo@lgge.obs.ujf-grenoble.fr)

gases, toxic materials, and elemental carbon to the mineral particles, potentially changing their impact on climate and human health (Chuang et al., 2003). Therefore, our current knowledge about interactions between dust aerosol and species emitted by human activities is still fragmentary, especially for organic compounds.

One further concern about these interactions is related to the regulation of PM₁₀ levels. In Europe, the Air Quality Directive (Directive 1999/30/EC) sets a threshold value of 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ for PM₁₀ annual mean, to be accomplished in the European Community by 2010, with a daily value of 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ not exceeded more than 7 days per year. Daily values exceeding 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ should not be taken into account if the aerosol has a natural origin. Nevertheless, particles in these disregarded cases can include an unknown fraction of material with an anthropogenic origin, with potential impacts on human health. The number of such cases is far from negligible with, for example, about 4–7 days a year between 1996 and 1999 in Spain (Rodríguez et al., 2001).

This paper presents detailed aerosol chemistry for a Saharan dust episode observed during an intensive field campaign in the French Alps in summer 2000. Parallel sampling for particle number concentrations and chemical analyses (ionic and carbonaceous species) on a short time scale brings in information on the evolution of the characteristics of the dust episode, and on interactions between species of anthropogenic origin and mineral dust.

2 Experimental

2.1 Sampling site

The data discussed in this paper were obtained in the framework of the POVA (Pollution des Vallées Alpines) program (Jaffrezo et al., 2004¹), dedicated to air quality studies in two French alpine valleys. An intensive field sampling took place in the Maurienne Valley (Fig. 1), between 22 and 29 August 2000. Results presented here were obtained in a rural area 1 km away from the village of Sollières (1340 m above sea level, 170 inhabitants), in the upper part of the valley. This valley is characterised by important human activities in its lower part, with several industries and intense international heavy duty traffic between France and Italy under the Tunnel du Fréjus. The upper part of the valley is less densely populated and more agricultural, with Sollières located 20 km away from the entrance of the Tunnel du Fréjus.

¹Jaffrezo, J.-L., Albinet, A., Aymoz, G., Besombes, J.-L., Chappuis, D., Jambert, C., Jouve, B., Leoz-Garziandia, E., Marchand, N., Masclet, P., Perros, P. E., and Villard, H.: The program POVA "Pollution des Vallées Alpines": general presentation and some highlights, to be submitted to *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2004.

2.2 Samplings and analysis

Several sampling and measurements were performed during the whole week. PM₁₀ measurements were performed with a TEOM (heated at 50°C) with 15 min time resolution. Particles number concentrations were measured with a laser particle counter (Malvern MPC 301X/501X), also with a time resolution of 15 min. Aerosols were classified in 4 size ranges (with limits at 0.3–0.5, 0.5–1, 1–5 and >5 μm for the diameters). The upward straight air intake (5 mm ID) was 90 cm long, and sampling took place at a flow rate of 2.83 l min⁻¹. This led to approximate inlet efficiency higher than 90% for particles of 15 μm (aerodynamic diameter).

Sampling for ionic analyses was performed on Teflon Zeflur filters (1 μm porosity), on a 3-h basis during the day (08:00–20:00 LT), 4-h basis during the night. Filters were pre-washed with methanol (Baker, C-MOS grade) in order to lower the blanks levels. Sampling for analyses of carbonaceous matter (Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC)) was performed on quartz Whatman QMA filters, on a 6-h basis. Filters were pre-fired 2 h at 800°C in order to lower the blank levels. Flow rates for both sampling were 1.5 m³ h⁻¹, with 47 mm open-face filter-holders located about 3 m above ground. Filters were changed manually and field blanks were collected daily. Exposed Teflon filters were stored in air tight glass bottles. Exposed quartz filters were stored in Petri-slides wrapped in aluminium foil and placed in sealed polyethylene bags. All filters were stored at -4°C until their analyses.

Teflon filters were analyzed for soluble ionic components with ionic chromatography in a class 10 000 clean room. All handling procedures were taking place under a class 100 laminar flow hood. Filters were extracted for 10 min in their storage bottle using 0.8 ml of methanol (Baker C-MOS grade) in order to first wet the Teflon filters, followed with 9.2 ml of Milli-Q water. Cations (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) were analyzed with a Dionex 100 chromatograph, using a CS12 column. Anions (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and a suite of organic acids) were analyzed with a Dionex 500, using an AS11 column. These analyses are described in details in Jaffrezo et al. (1998) and Ricard et al. (2002).

Analyses for OC and EC were performed with a thermo-optical technique with correction of pyrolysis by laser transmission (the TOT method), on a Sunset Lab analyzer (Birch and Carry, 1996). The temperature ramp used four steps up to 870°C under pure helium for the quantification of OC, and four steps up to 900°C with a mixture of 98% He+2% O₂ for that of EC.

The arithmetic average values obtained for the blank filters were subtracted from concentrations of actual samples to obtain atmospheric concentrations. For most chemical species, concentrations in blank filters represented 10% at most of that in exposed filters.



Fig. 1. Map of the Alpine area of the POVA program, with the location of the sampling site in Sollières.

3 Results and discussion

3.1 The dust event: size and mass of the aerosol

The meteorological situation during the early part of the experiment was classical for the summer season in the area, with marked diurnal temperature cycles between 5°C at night, up to 30°C during the day. Very few clouds were seen and no precipitation was recorded during the whole period. The wind direction pattern inside the valley was clearly dominated by diurnal changes between upslope (i.e. from the west, during the day) and down slope (at night) directions, driven by thermal heating. The wind speed was higher during the day than at night, but generally stayed below 4 ms⁻¹. This situation changed on 26 and 27 August with a strong input of south wind reaching the valley floor on the morning of 26 August, lasting till late on 27 August. Visual observation at ground indicated a highly turbid atmosphere at that time, persisting till late the next day. Afterwards, the situation returned to the previous pattern of valley winds.

Figure 2 presents the evolutions of PM₁₀ and particle number concentrations for the whole sampling week. PM₁₀ concentrations slowly increased during the first part of the experiment (on 22–26 August with daily averages in the range 20–30 μg m⁻³, and pronounced diurnal variations with maxima during late afternoon or early evening. A very large increase in the PM₁₀ concentrations took place in the late morning of

26 August, coincident with the change to south winds observed at ground. It happened in two distinct parts, the first one peaking between 11:30 and 14:00 LT. During the second part of this PM₁₀ increase, hourly averages reached up to 285 μg m⁻³ at 19:00 LT. Afterwards, the PM₁₀ concentrations decreased back to lower levels, reached at 08:00 LT on 27 August. The increase in PM₁₀ was very well correlated with the changes in the concentrations of particles in the super micron channels ($d > 5 \mu\text{m}$, and $1 \mu\text{m} > d > 5 \mu\text{m}$). Conversely, the evolution of the concentrations of the smaller particles ($0.3 \mu\text{m} > d > 0.5 \mu\text{m}$) was not linked to the evolution of the PM₁₀ concentrations.

These high PM₁₀ concentrations, along with large number of super micron particles, high atmospheric turbidity and south winds at ground level are characteristic of an input of Saharan dust into the area. This hypothesis is also supported by a SeaWiFS picture (http://www.gsfc.nasa.gov/indepth/photos_earth2000_p2.html; Fig. 3) showing a large dust cloud over the Mediterranean Sea on 25 August, extending from the Canaries Island to Sicily. Further, 3-day HYSPLIT air masses back trajectories (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>) arriving on site on midday on 26 August at levels of 1000 and 1500 m above ground indicate an origin of air masses from Northern Algeria, from regions above 30° N (Fig. 4).

A very different behavior is observed for the evolution of the particle number concentrations in the smaller size range

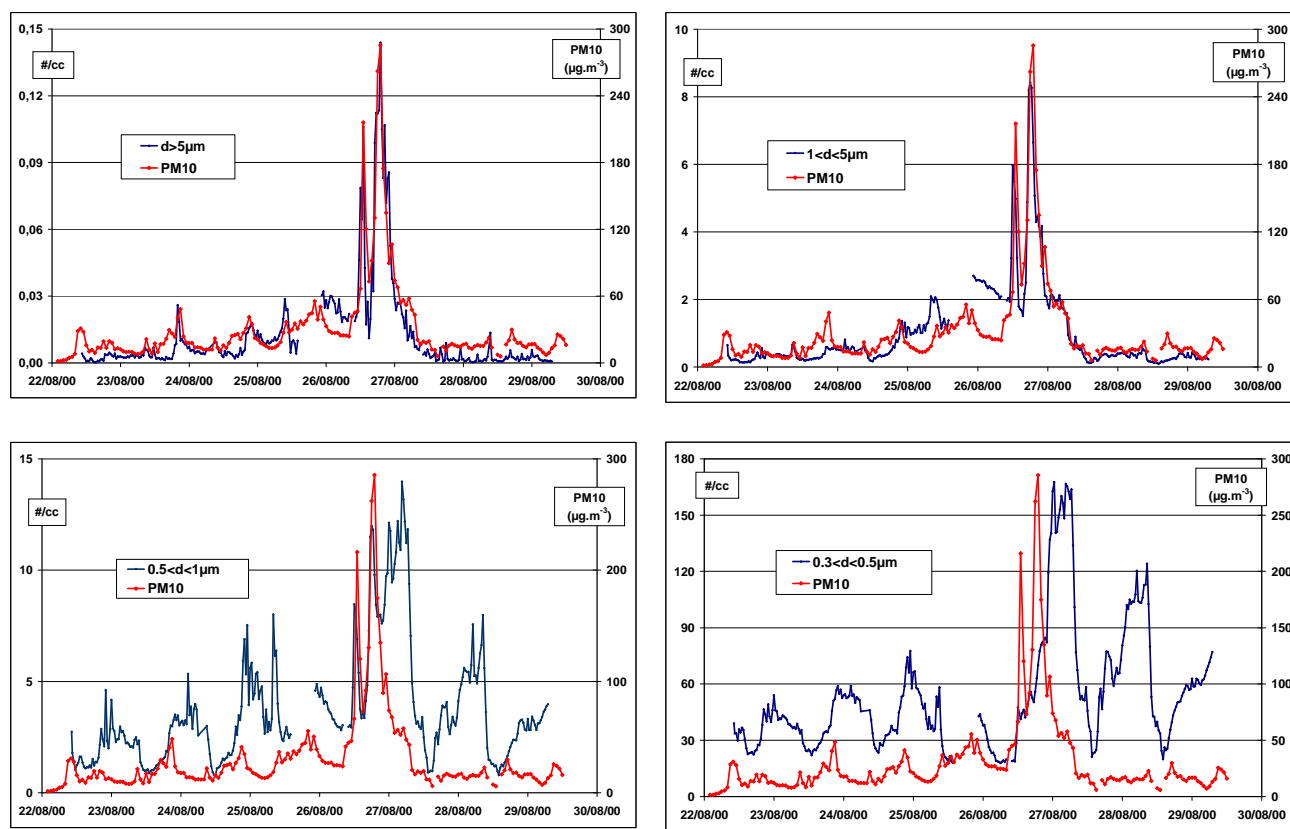


Fig. 2. Evolution of the PM₁₀ concentration during the sampling week, together with particle number concentrations in 4 size ranges.

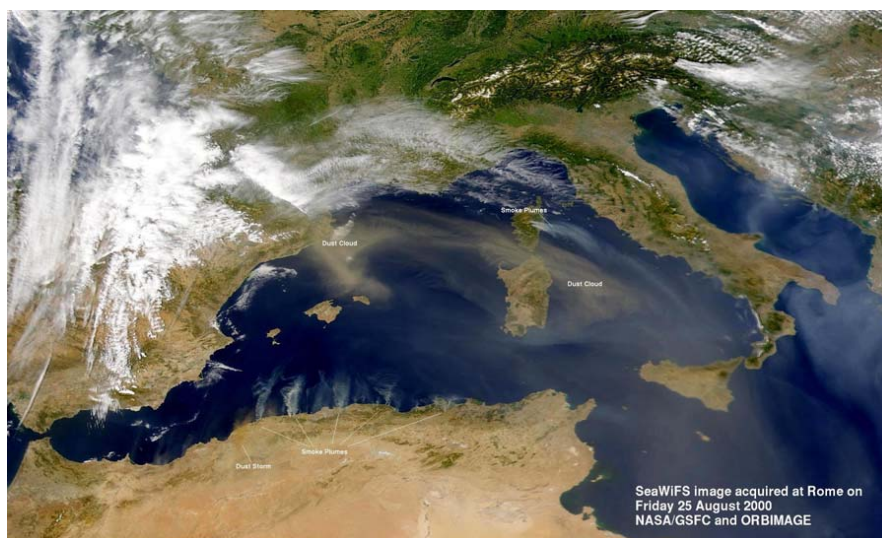


Fig. 3. SeaWiFS image of the Mediterranean Area on 25 August 2000.

($0.3 \mu\text{m} < d < 0.5 \mu\text{m}$) (Fig. 2). During the first days, this concentration experienced large diurnal cycles with maxima around midnight. As mentioned earlier, the concentrations did not follow the increase in PM₁₀ concentrations dur-

ing the stronger part of the dust episode. Instead, the most striking feature was a large increase in concentration (also seen for the particles in the $0.5 \mu\text{m} > d > 1 \mu\text{m}$ channel) starting during the dust episode, reaching a maximum in the early

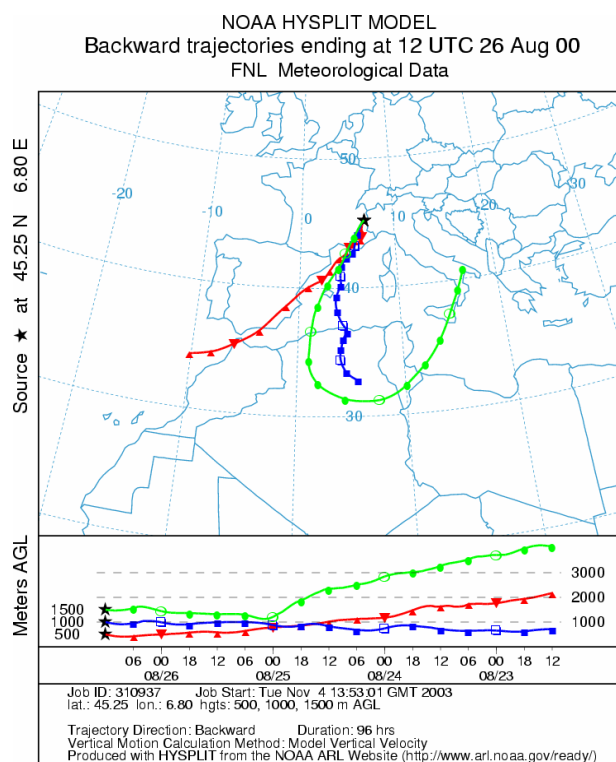


Fig. 4. Airmass back trajectories ending in Sollières on 26 August 2000.

hours of 27 August, and lasting till noon on 27 August concurrently with the end of south winds at ground. It is likely that this episode of large concentrations of submicron particles was associated with an air mass influenced by anthropogenic emissions from outside of the valley, i.e. from northern Italy (Colomb et al., 2002). Despite the large increase in submicron particles, the particle mass was not influenced much, as seen with the PM_{10} series. The next sections will discuss of the evolution of some chemical concentrations in parallel with these changes in mass and particle numbers, particularly during this dust episode.

3.2 Evolution of concentrations for primary components

Figure 5 presents the evolution of concentrations of soluble calcium, in parallel with changes in particle number concentrations in the upper size range. Soluble calcium is generally considered as a good surrogate for the occurrence of crustal species in the aerosol, despite other sources (sea salts, combustion processes). During the first part of the week, there was no strong correlation between PM_{10} and calcium variations ($r^2=0.61$; $n=42$), indicating that the evolutions of the aerosol mass are not totally driven by changes in the crustal component. However, the covariations increased between the concentrations of calcium, large particles, and PM_{10} during the overall PM_{10} increase. Mean Ca^{2+} concentrations during

Table 1. Arithmetic mean concentrations and standard deviation before ($n=26$) and during ($n=4$) the dust event. All concentrations in $\mu\text{g m}^{-3}$.

	Dusty period	Before dusty period
PM_{10}	146 ± 66	23 ± 11
OC	7.46 ± 2.36	3.40 ± 1.23
EC	0.37 ± 0.19	0.37 ± 0.18
Ca^{2+}	4.80 ± 1.98	0.63 ± 0.49
Na^+	0.31 ± 0.48	0.11 ± 0.07
K^+	0.28 ± 0.24	0.06 ± 0.05
Mg^{2+}	0.08 ± 0.02	0.03 ± 0.01
Cl^-	0.90 ± 1.62	0.13 ± 0.13
NO_3^-	1.05 ± 0.42	0.39 ± 0.11
SO_4^{2-}	2.57 ± 0.87	1.09 ± 0.32
Formate	0.057 ± 0.017	0.033 ± 0.011
Glutarate	0.010 ± 0.008	0.009 ± 0.004
Oxalate	0.186 ± 0.088	0.074 ± 0.034

this period reached $4.80 \pm 1.98 \mu\text{g m}^{-3}$ ($n=4$), a very large increase compared to the previous days ($0.63 \pm 0.49 \mu\text{g m}^{-3}$, $n=26$). These very large calcium concentrations are again in agreement with the hypothesis of a desert dust plume reaching the sampling site at that time. Soluble calcium represented $3.4 \pm 0.7\%$ of the PM_{10} mass during the dust period, which is also consistent with a Saharan origin (Loÿe-Pilot et al., 1986). The mean Ca^{2+} contribution to PM_{10} mass during the other parts of the week was slightly lower, with a value of $2.5 \pm 1.4\%$.

Figure 5 also presents the evolution of concentrations of Na^+ , Cl^- , and K^+ for the whole sampling week. Concentrations are presented in Table 1, comparing average concentrations before the dust episode and those during the PM_{10} event. Concentrations of Na^+ and Cl^- were really low during the first days of campaign (at about 110 ng m^{-3} on average), in agreement with a low impact of marine air masses during anticyclonic situations in the area. However, concentrations of both species experienced a peak matching exactly the initial increase in large particle numbers. Soluble K^+ also followed the same behaviour, while Mg^{2+} concentrations (not shown) were not changing much at that time. The large enrichment in Na^+ may be an indication of marine influences. However, no methanesulfonic acid (MSA) was detected in parallel which could confirm a direct marine influence. The large deficit in Mg^{2+} compared to the sea salt chemical profile is also against such a direct marine origin (the concentrations of ssMg^{2+} should be about 140 ng m^{-3} based on a marine mass ratio $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+=0.12$, with a concentration measured at 77 ng m^{-3} only). Another hypothesis is that the enrichments in Na^+ and Cl^- were linked with a dust source containing halite, as seen in a previous dust episodes over the Alps (Schwikowski et al., 1995) or the

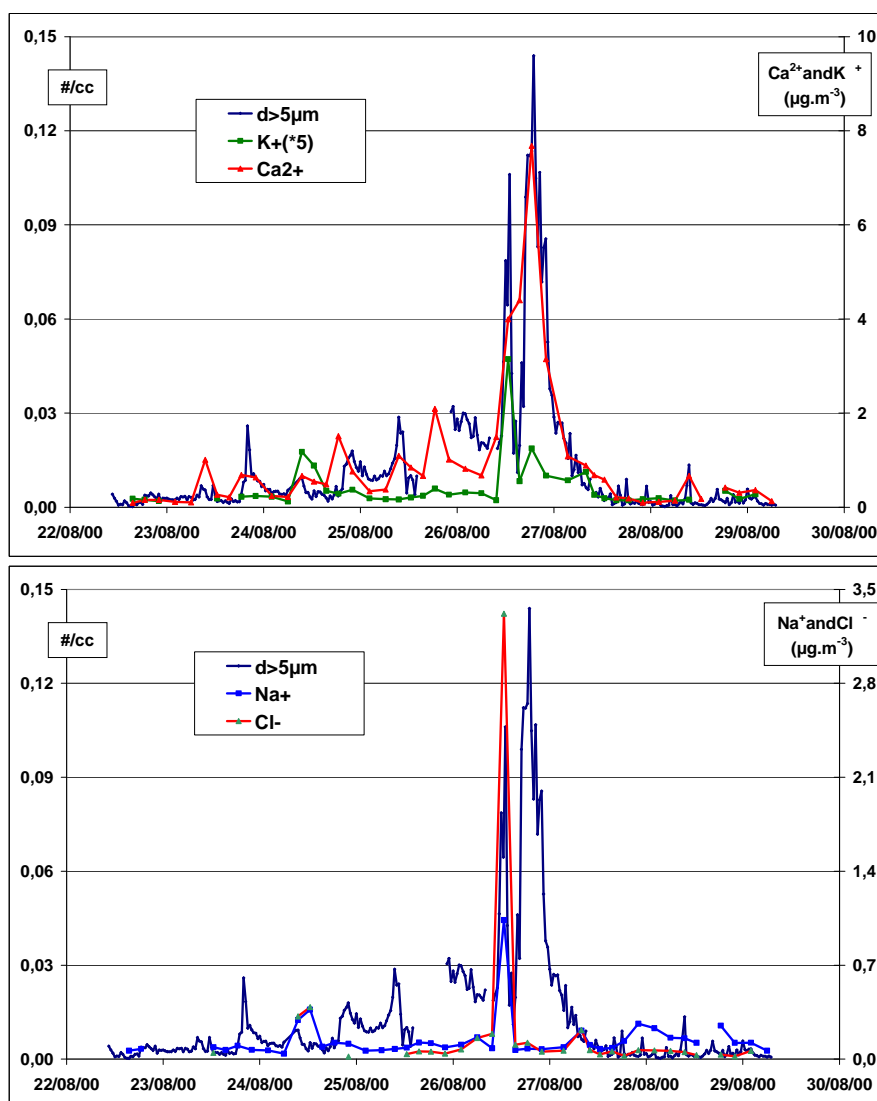


Fig. 5. Evolution of large particle number concentrations during the sampling week, together with changes in concentrations of some cations.

Atlantic (Formenti et al., 2003). Such sources are generally rather depleted in Mg^{2+} . However, the ratios $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ and $\text{K}^{+}/\text{Na}^{+}$ were much larger than those in halite (and also than those in seawater), an indication that the aerosol was most probably characterized by a mixture of material from two distinct sources, a calcium-containing mineral mixed with halite.

Further, the mass ratios $\text{Cl}^{-}/\text{Na}^{+}$ (at 3.20) was also much larger than the halite (1.5) and sea water (1.75) ratios, while aging processes generally lead to Cl^{-} depletion during sea-salt transport (Zhuang et al., 1999 and references therein). This enrichment in Cl^{-} could be due to a mixing of large particles with biomass burning emissions that would also enhance K^{+} concentrations (Echalar et al., 1995). Biomass burning plumes are visible on the Algerian coastline on the SeaWiFS picture (cf. Fig. 3). However, this hypothesis is

not substantiated by the data, with the lack of increase of the fine particles number concentrations (cf. Fig. 2) or (discussed below) that of elemental carbon and of specific carboxylic acids (including oxalate) generally associated with this type of emissions (Seinfeld and Pandis, 1998). Cl^{-} enrichments compared to seawater have already been reported for crustal aerosol (Zhang and Iwasaka, 2001), and attributed to the deposition on dust particles of chlorine-containing gases. This mechanism is a hypothesis to explain the Cl^{-} enrichment observed during the first part of the dust episode. However, for some reasons, this process did not take place in the purely crustal part of the episode.

Overall, the observation of primary species on a short time scale during this dust event shows that aerosol contained a mixture of different mineral dusts, clearly changing in a time frame of about 12 h. The large drop in the particle number

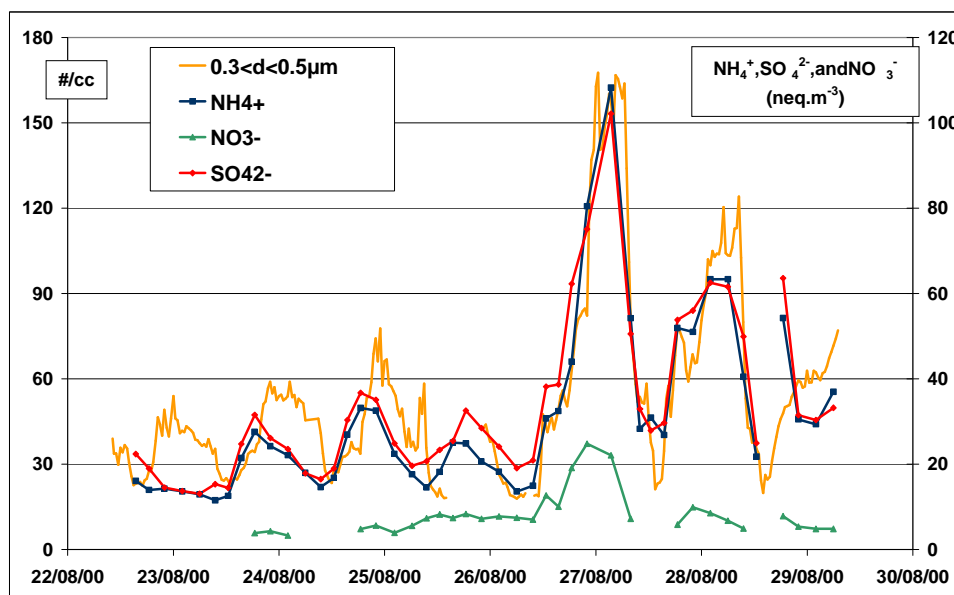


Fig. 6. Evolution of submicron particle number concentrations during the sampling week, together with changes in concentrations of some anions.

concentrations and PM_{10} in the middle of the episode was associated with a radical change in chemistry. Our data do not allow further examination of the reasons of this change. As a general consequence, one can say that interpretations of observations of Saharan dust over Europe based on the bulk chemistry of integrated samples (24-h aerosol sampling or dust horizons in ice core records) can be biased if such potential evolutions are not considered. This would be the case, for example, for the possible uptake of chlorine-containing gases during transport, which is totally different between the first and second parts of this episode.

3.3 Evolution of concentration for secondary inorganic components

Many studies pointed out to the large potential of interactions between alkaline dust particles and gases from anthropogenic origin (mainly for NO_y and SO_x species). Such interactions were demonstrated in several field experiments totally or partly dedicated to studies of dust aerosol. Examples include GTE/ABLE 1 (Talbot et al., 1986), ACE-2 (Putaud et al., 2000), IDAF (Galy-Lacaux et al., 2001), MINATROC (for nitrate) (Putaud et al., 2003), TRACE-P (Jordan et al., 2003), SHADE (Formenti et al., 2003). Other measurements also showed sulfate and nitrate enhancements on dust aerosol, at the Puy de Dome (France) (Sellegrì et al., 2003), in the Barbados (Savoie et al., 1989) or in East Asia (Mori et al., 2003; Song and Carmichael, 2001). It is generally pointed out that HNO_3 and SO_2 uptakes are probably limited by the availability of acidic gases, rather than dust concentrations (Jordan et al., 2003). However, some other

measurements showed no enhancement of these species during dust episodes, like for example in LBA-CLAIRE (Formenti et al., 2001), MINATROC (for sulfate) (Putaud et al., 2003), or at the Jungfraujoch (Schikowski et al., 1995).

Very recently, the uptake of HNO_3 , N_2O_5 , NO_2 and SO_2 was investigated in the laboratory on real mineral dust surfaces and proxies like aluminium oxide (see Usher et al., 2003 for a review). The uptake of HNO_3 is irreversible i.e. dust may act as a total sink for HNO_3 . However, this sink is limited by the fact that the surface of dust gets pacified quite rapidly, on a time scale dependent on relative humidity. Nevertheless, the uptake of HNO_3 on mineral dust should be considered as an important sink for NO_y in those parts of the atmosphere that are influenced by dust emissions (Boerensen et al., 2000; Hanisch and Crowley, 2001a, b, 2003a, b; Kirchner et al., 1999; Ullerstam et al., 2002).

Other gases are also taken up by dust. For example, N_2O_5 interacts with dust with an uptake coefficient about an order of magnitude lower than HNO_3 . This rate of uptake is also highly affected by humidity. While for HNO_3 and N_2O_5 the uptake on dust may be significant, the interactions of NO_2 with dust are occurring on much longer timescale and therefore present limited atmospheric implications (Usher et al., 2003). Formation of sulfate on dust particles was also observed, due to the surface oxidation of SO_2 by O_3 through a two-step mechanism that involves physisorption of SO_2 followed by its oxidation. The associated uptake coefficient is in the order of 10^{-3} to 10^{-7} , depending on the ozone concentration. The uptake coefficient for ozone lies in the range from 10^{-2} to 10^{-8} . Again, in this system, a strong influence of water vapour was observed (Ullerstam et al., 2002).

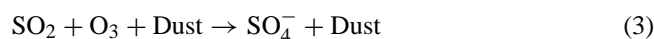
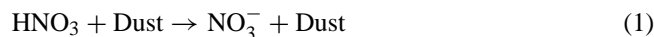
These processes have been included in GCM's to evaluate the global impact of interactions between NO_y , SO_x , and dust aerosol (Dentener et al., 1996; Liao et al., 2003). It showed that, over large regions of the Northern Hemisphere and particularly close to source regions of mineral dust, sulfate and nitrate can be associated with the coarse mode of the aerosol in proportions up to 50%. These quantifications remain uncertain, due to the lack of precise field and laboratory studies of some of the parameters involved (Liao et al., 2003).

Figure 6 presents the evolution of the concentrations of SO_4^{2-} , NH_4^+ , and NO_3^- (expressed in nEq m^{-3}) during the whole week, together with the number concentrations of the smaller particles. Sulfate concentrations followed a diurnal cycle during the days preceding the dust episode, with maxima during late afternoon or early evening, following a different pattern than the submicron particle number concentrations. On the contrary, sulfate and submicron particles totally tracked each other during the end of the period, starting during the dust episode. The very high concentrations reached compared to the background earlier in the week are in favor of an origin from outside of the valley for this anthropogenic episode, an hypothesis also substantiated by the wind direction still coming from the south at that time. A very good correlation existed between NH_4^+ and SO_4^{2-} concentrations for the whole week (slope=1.04; $r^2=0.93$; $n=46$; concentrations in nEq m^{-3}), including during the dust episode. The ratio of sulfate concentration to submicron particle number ($0.3 \mu\text{m} < d < 1 \mu\text{m}$) (not shown) is not drastically changing during the whole week, at $0.30 \pm 0.10 \cdot 10^{-6} \mu\text{gSO}_4^{2-}/\text{part}$, with no obvious deviation during the dust episode. All of these information point out to sulfate being mainly in the form of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in submicron particles for the whole period, including the dust event. An upper limit for the concentration of sulfate in the supermicron size range (using 2σ of the ratio of sulfate concentration to submicron particle number) can be set at about $1.7 \mu\text{g m}^{-3}$ on average over the dust episode, with the hypothesis of a stable ratio of sulfate concentration to submicron particle number. It translates into a maximum mass ratio of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ at 0.36 for supermicron particle, which is lower than most values presented in other studies showing low interactions between dust and SO_x (Formenti et al., 2001; Putaud et al., 2003; Schikowski et al., 1995; Sellegri et al., 2003). Further, sulfate in the supermicron size range originates both from initial gypsum (CaSO_4) in the crustal material (which has a low content in the northern part of Northern Africa; Claquin et al., 1999) and from interactions between mineral dust (mainly calcite, CaCO_3) and SO_x . It is therefore likely that the true concentration of non-crustal sulfate (i.e. coming from interaction of SO_x with mineral dust) was lower than $1.7 \mu\text{g m}^{-3}$ in our case. Therefore, our data set indicates very weak interactions between crustal particles and SO_x during transport.

Nitrate concentrations (cf. Fig. 6) were rather low during the first part of the week, with many samples below the detection limit at $0.29 \mu\text{g m}^{-3}$. Neither obvious temporal patterns nor links with particle size can be inferred from the data during this period. A marked increase in nitrate concentrations took place on midday on 26 August, coincident with the onset of the dust episode. It doubled the average concentration of the previous days, up to $1.05 \pm 0.42 \mu\text{g m}^{-3}$ during the dust episode. There was however no strong link between the evolutions of nitrate concentrations and particle numbers in any size during 26 and 27 August. The maximum in nitrate concentration clearly did not follow that of sulfate, but was in between the maxima in particle number for the lower and upper size ranges. Preliminary investigations show that the best relation is found between nitrate concentrations and total particle surface (Fig. 7), considering reasonable hypotheses for the average diameters in each 4 size ranges. It is therefore difficult to tell if nitrate was preferentially linked to the dust particles or to the submicron particles advected during the anthropogenic episode, a most likely situation being probably in between. It follows that the equivalent ratio $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ observed during the dust period, at 0.16 ± 0.11 , represents the upper limit for that in the coarse particle range. This ratio is much lower than that measured in many other studies (Song and Carmichael, 2001; Galy-Lacaux et al., 2001; Formenti et al., 2003; Mori et al., 2003).

Finally, all of these characteristics, including concentrations, size distributions, and mass ratio $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ and $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$ show that interactions of anthropogenic species NO_y and SO_x with mineral dust were very limited in our case, as opposed to observations from many other field studies. It is therefore interesting to figure out if these concentrations are compatible with the current knowledge of the mechanisms involved in the interactions.

Below, we try to compare the concentrations measured for sulfate and nitrate with first approach calculations where the particulate ions are assumed to be produced solely by the uptake of precursor gases. We consider a simple case where the air mass is isolated from the surroundings (i.e. there is no exchanges and replenishments of gases with other air masses). For this purpose, we will consider the following simple unbalanced reactions:



The loss rate from the gas phase is assumed to follow first order kinetics. Therefore, the evolution of the concentration of a gaseous precursor can be expressed as:

$$[G]_t = [G]_0 \exp(-kt) \quad (4)$$

where $[G]_t$ is the gas phase concentration of the precursors (i.e. HNO_3 , N_2O_5 , ...) at time t (where time is referring to

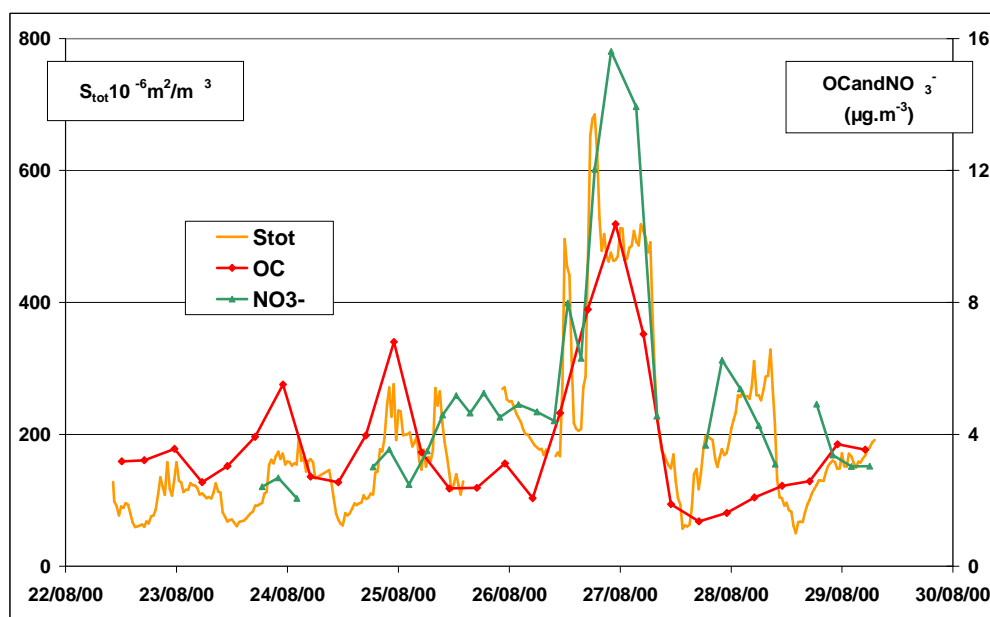


Fig. 7. Evolution of particle total surface area during the sampling week, together with changes in concentrations of nitrate and OC.

the transport time), $[G]_0$ is the initial concentration in the air mass, and k is the first order rate constant at which the gaseous precursor is taken up by dust. This rate constant can then be written as:

$$k = \frac{1}{4} < c > \gamma S_{dust} \quad (5)$$

with $< c >$ the molecular speed of the gas, γ the uptake coefficient, and S_{dust} the surface concentration of dust (in m^2/m^3). In these crude calculations, the uptake coefficient is assumed to be the reactive uptake coefficient without any considerations of diffusion limitation (which is anyhow small in the present situation). All input parameters are listed in Table 2. Initial gas phase concentrations are estimated for the area in northern Algeria where the dust may originate, concentration of SO_2 is estimated from Chin and Jacob (1996), while concentrations for NO_x and NO_y are calculated online with Geos Chem (http://www.atmos.washington.edu/~jaegle/geoso3_start.html). These concentrations are compatible with measurements obtained during a Saharan dust episode observed in Italy during MINATROC (Hanke et al., 2003). We can consider a transit time of about 3–5 days, compatible with back trajectories (cf. Fig. 4) and a compilation of events observed at the Jungfraujoch (Collaud Coen et al., 2003).

The results of this very simple calculation are depicted in Fig. 8. The first issue is that sulfate is produced at a much slower rate than nitrate. The latter is formed very rapidly within the first minutes following the uplifting of the air mass. The rates of formation are then slowed down for both species, as the air mass gets depleted in the gaseous precursors. The simulated concentrations are roughly consistent

Table 2. Initial parameters used for the simulation of nitrate and sulphate on dust particles, using a very simple approach based on first order kinetics in the case of an isolated air mass.

Initial parameters	Initial values	Units	Uptake coefficients (*)
NO_2	2.0	ppb	10^{-4}
HNO_3	1.0	ppb	0.1
N_2O_5	10.0	ppt	10^{-3}
O_3	50.0	ppb	
SO_2	500.0	ppt	10^{-3}
Temperature	298.0	K	
Pressure	0.5	atm	
Radius	0.5	μm	
Density	3000.0	m^2/kg	
Mass concentration	100.0	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
Surface concentration	$3.0 \cdot 10^{-4}$	m^2/m^3	

(*) These values are approximate ones based on real experimental values. This step is needed as these uptake coefficients are depended on many parameters which are not accounted for in our simplified calculations.

with our observations for sulfate, but are too high (probably by a factor of 2–5) for nitrate. However, it shows that this very simplified calculation can capture some insights of the formation of nitrate and sulfate as observed during the POVA campaign in 2000.

Figure 8 presents a second set of calculations that can be considered as a lower limit, with the uptake coefficients

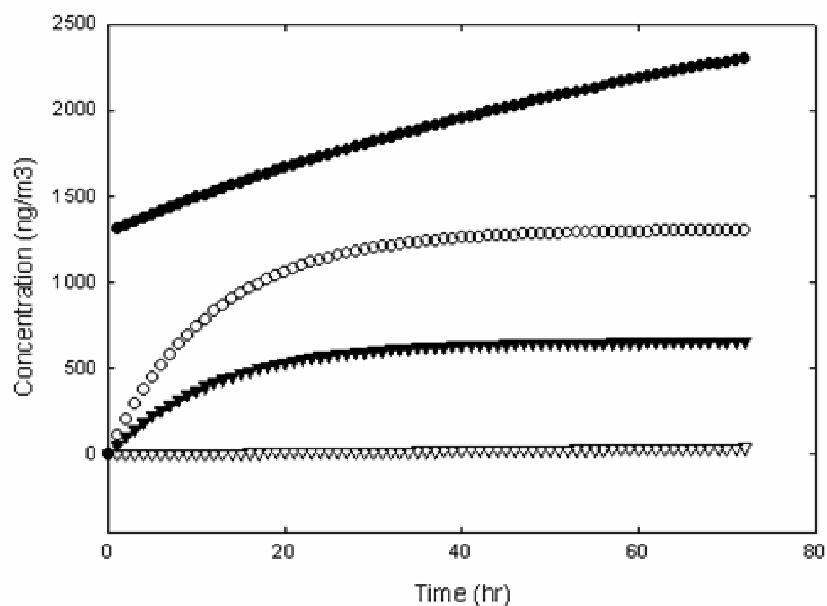


Fig. 8. Time evolution of the simulated concentrations of nitrate and sulphate on dust particle using a very simple approach based on first order kinetics and for an isolated air mass (see text). Triangle: sulphate; circle: nitrate; closed symbols: best guess simulation; open symbols: lower limit (see text for details). Nitrate in the best guess case starts at 0 and increases up to 1300 ng m^{-3} in the first few minutes.

divided by 100. Uptake coefficients are directly linked to the mass flux of trace gases being trapped by the dust particles. However, during this process the surface of the particle is changing as the number of potential reaction and/or adsorption sites is decreasing. Laboratory studies have shown that the interactions of nitrogen oxides with dust are quite fast at small contact times but that the chemical conversion is slowing down with time. These studies have also shown that humidity has a crucial role in the regeneration of the surface properties. In fact, at very low humidity the surface of a dust particle might become totally passivated. As a consequence, a totally dry air mass might show quite different behaviour in terms of SO_x and NO_y interactions with dust. The lower limit cases in Fig. 8 tentatively represent these conditions of low reaction. As expected, the levels of nitrate and sulfate are decreased compared to the base case discussed above, with concentrations of sulfate approaching zero. Conversely, concentrations of nitrate are still in the upper limit of the concentrations measured in the field.

Owing very large uncertainties in many inputs parameters for these estimations, there is no strong contradiction in the comparisons between the field data and these very crude estimations of sulfate and nitrate associated to dust. Therefore, the calculations most probably indicate that the low concentrations measured in our case can only result from conditions where the dust-loaded air mass sampled did not mix at any time with polluted air mass during its transport or that the transport occurred under very dry conditions leading to some strong surface passivation of the dust.

3.4 Evolution of the concentrations of the carbonaceous fraction

Very few data exist on measurements of OC and EC during Saharan dust episodes, or more generally on mineral aerosol. Formenti et al. (2003) did not detect OC on atmospheric samples during a Saharan dust outbreak over the Atlantic during the SHADE experiment. Putaud et al. (2000) presented data showing OC concentrations increasing by a factor of 3 over the regional background during a mineral dust episode observed during ACE-2, but indicated that this episode is probably mixed with an anthropogenic air mass. So far, only Chuang et al. (2003) proposed observations during ACE-Asia, showing coagulation of EC during long range transport of mineral dust mixed with air mass impacted by anthropogenic emissions. No OC measurements during typical mineral dust episodes are currently reported so far for ACE-ASIA, directly showing interactions of OC with dust particles. In the same way, laboratory studies on the topic are still scant (see Usher et al., 2003 for a review). Some evidences of adsorption of organic vapors on mineral dust are presented, for example by Goss and Eisenreich (1996) and Li et al. (2001).

The evolutions of the concentrations of EC and OC during our field study are presented on Fig. 9, together with the evolutions of the particle number concentrations in the smaller and larger channels. During the first part of the week, OC concentrations varied between 2.4 and $7.8 \mu\text{gC m}^{-3}$, following a strong diurnal cycle with night time maxima close to

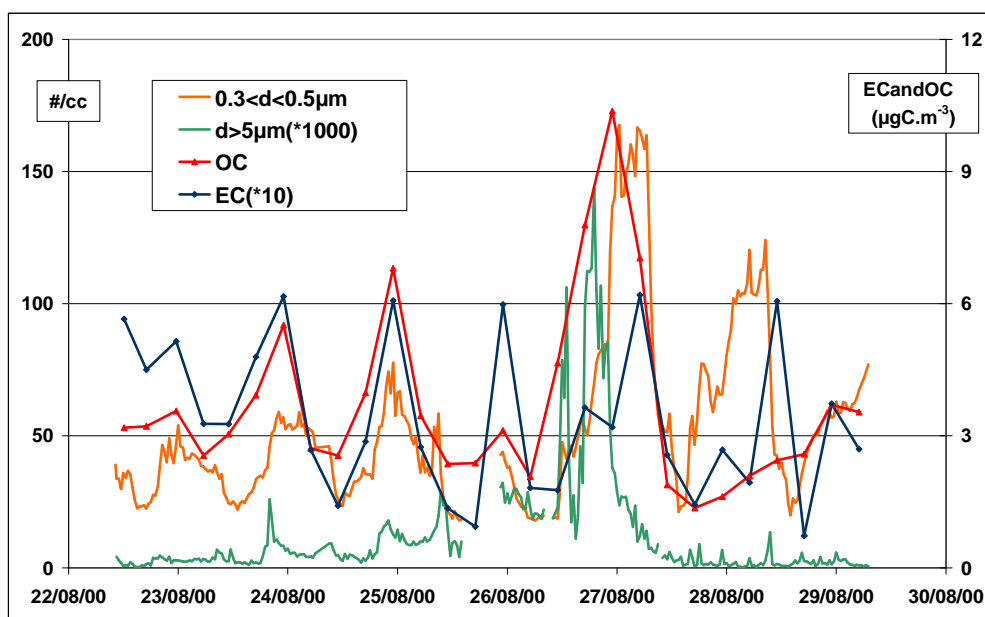


Fig. 9. Evolutions of OC and EC concentrations during the sampling week, together with changes in particle number concentrations in the upper and lower channels.

that of the submicron particles number. The series show and increase of OC concentrations starting in the morning of 26 August, together with that of the super-micron particle number. Sub-micron particle number also increased at the same time, and it is therefore difficult to show clear evidence that a fraction of OC was associated with dust particles. However, OC concentrations reach their maximum simultaneously to nitrate, i.e. before the sulfate and sub micron particles maxima, while EC maximum concentration lagged that of OC, following that of sulfate. Further, like for nitrate, the maximum in OC concentrations was clearly associated with a first approximation of the total surface area of the aerosol during 26 and 27 August (Fig. 7). All of this information point out, like for nitrate, to some extent of OC associated with mineral dust. It should be mentioned that a fraction of this increase could be from carbon from the carbonate fraction that was not clearly resolved during TOT analysis. However, in spite of the absolute increase of OC concentrations during this period, the contribution of OC to PM_{10} levels largely decreased, being half of that during the rest of the sampling period ($OC/PM_{10}=9.2\%$ and 18.2% during and before the dust event, respectively).

EC concentrations do not show a clear trend during the dust period (Fig. 9), with low concentrations and weak contributions to PM_{10} mass. It corroborates the hypothesis that the dust cloud was not mixed with a polluted air mass during its transport.

As OC is a mixture of hundreds of individual compounds spanning a wide range of chemical and thermodynamic properties, interaction between mineral dust and organic com-

pounds depends of the amount and properties of each compound. Some carboxylic acids were measured with ionic chromatography (thus on a different time scale than OC, cf. Sect. 2.2.) with, according to decreasing weekly average concentrations, oxalate ($93.7\pm52.8\text{ ng m}^{-3}$), formate ($35.4\pm13.8\text{ ng m}^{-3}$), succinate ($21.5\pm9.6\text{ ng m}^{-3}$), malate ($18.1\pm8.6\text{ ng m}^{-3}$), malonate ($15.9\pm10.6\text{ ng m}^{-3}$), glutarate ($9.6\pm5.5\text{ ng m}^{-3}$), and glyoxylate ($5.5\pm3.8\text{ ng m}^{-3}$). Altogether, these acids represented 5.4% of OC by mass on a weekly average (hence a lower proportion of particulate organic matter).

Figure 10 presents the evolution of the concentrations of formate, glutarate, and oxalate for the whole week, together with the total surface area of the aerosol. Glyoxylate, succinate, malonate, and malate (all not shown) behaved very much like glutarate. During the first part of the week, oxalate and glutarate followed a strong diurnal cycle totally linked to that of OC. The evolution of formate was quite different, with no regular diurnal cycle. However, Fig. 10 shows a different behavior for the 3 acids on 26 and 27 August. Formate concentrations followed closely the evolution of the total aerosol surface. Glutarate concentrations were closely related with that of sulfate and with the number of submicron particles. Conversely, the evolution of oxalate concentrations was in between that of the two other acids, and was very much related to that of OC.

To the best of our knowledge, there is no previous publication presenting concentrations of individual organic species on particulate dust, except for Collaud Coen et al. (2003) who underline an enhancement of formate and acetate

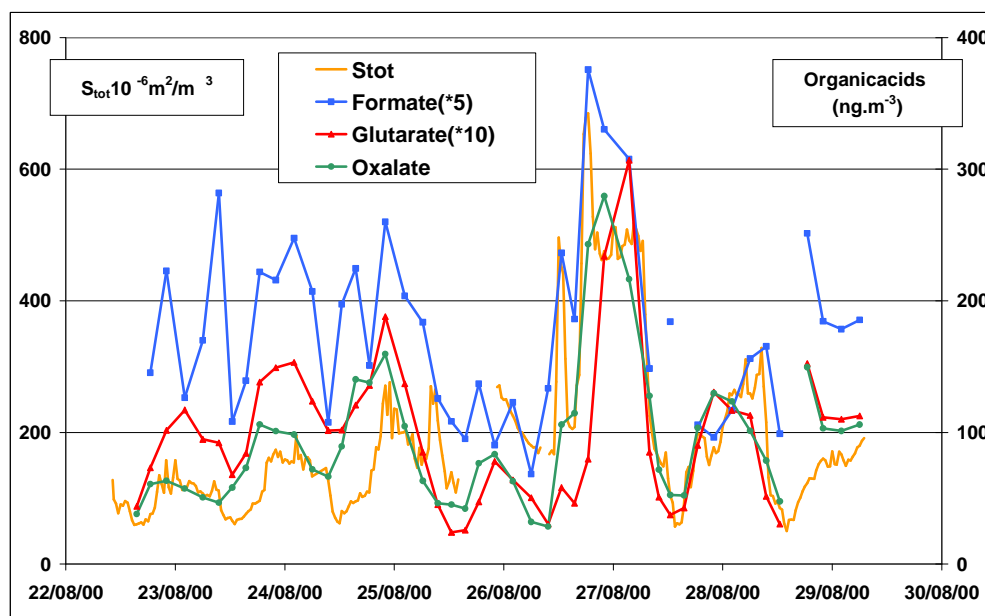


Fig. 10. Evolutions of concentrations of some organic acids during the sampling week, together with changes in total particle surface area.

concentrations in PM_{10} in cases of Saharan dust episodes observed at the Jungfraujoch. Due to their relatively high vapor pressures, formic and acetic acids are mainly present in the atmosphere in the gas phase, with generally a proportion of a few % only in the particulate phase (Saxena and Hildemann, 1996). Interactions of these acidic gases with alkaline dust can therefore be expected and heterogeneous reactions are demonstrated in our case also (for formate), with close connection between concentrations and particle surface area (Fig. 10). Concentrations of acetate were not determined in this study, with relatively high concentrations in the field blanks leading to a detection limit at 50 ng m^{-3} .

Conversely, the other acids are generally mostly partitioned in the particulate phase (Saxena and Hildemann, 1996; Ricard, 2001) due to their lower vapor pressure, although Limbeck et al. (2000) found a semi-volatile behavior for some of these compounds. It is likely that correlation between these acids and dust would result from their production directly on the dust from the oxidation of adsorbed gaseous precursors, or from coagulation between dust and submicron particles (where these acids are generally measured). Our data point out to some extent of generation of oxalate on dust by one of these processes, while glutarate was essentially associated with the submicron particles during the anthropogenic episode. This difference can probably result from oxalate being the end product of the oxidation of many organic precursors (Kawamura et al., 1996), more easily transferred to the dust surface in large quantities.

4 Conclusions

In this paper, we explore the evolution of some inorganic and organic constituents of the aerosol on a short time scale, in parallel with total mass and number size distribution, during a Saharan dust episode observed in the French Alps in summer 2000. First, the structure of the dust episode was complex, with a large change of the chemical composition of the coarse fraction of the aerosol in the course of the event. Further, the dust event was directly followed by an intrusion of a polluted air mass, with large increases of concentrations in the submicron size range for species from anthropogenic origin. These rapid changes can induce biased in geochemical interpretations in cases of studies of integrated samples (daily aerosol sampling, or ice core records).

Second, the data indicate very low increase of concentrations for sulfate and nitrate associated with mineral dust. Therefore, interactions seem very limited between dust particles and gaseous precursors during transport in the case of this episode, as opposed to many other events described in the literature. Preliminary calculations show that such low concentrations of secondary anthropogenic species are compatible with current knowledge of uptake coefficients of NO_y and SO_x on dust particles, under the hypothesis that the dust-loaded air mass did not mixed with a polluted air mass during its transport.

Finally, the concentrations of total particulate organic carbon also show limited increase during the dust episode. Only formate presents evolution of concentrations related to that of dust. These observations may indicate low reactions of primary VOC on dust particle, but some extent of uptake of acidic gases like formic acid during transport.

Acknowledgements. The program POVA is supported in France by Région Rhône Alpes, ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), METL (Ministère de l'Équipement, des Transports et du Logement), and MEDD (Ministère de l'Écologie et du Développement Durable), and Primequal 2. We would like to thank Météo France for providing the meteorological data, and l'Air de L'Ain et des Pays de Savoie (Air APS, <http://www.atmo-rhonealpes.org/>) for TEOM measurements. We would like to thank W. Maenhaut (INW, Gent, Belgium), K. Shure and M. Bergin (Georgia Tech, Atlanta, USA) for access to facilities for EC/OC analyses.

Edited by: A. Petzold

References

- Birch, M. E. and Cary, R. A.: Elemental carbon based method for monitoring occupational exposure to particulate diesel exhaust, *Aer. Sci. and Technol.*, 25, 221–241, 1996.
- Boerensen, C., Kirchner, U., Scheer, V., Vogt, R., and Zellner, R.: Mechanism and kinetics of the reactions of NO₂ or HNO₃ with alumina as a mineral dust model compound, *J. Phys. Chem. A*, 104, (21), 5036–5045, 2000.
- Chin, M. and Jacob, D. J.: Anthropogenic and natural contributions to tropospheric sulfate: a global model analysis, *J. Geophys. Res.*, 101, D13, 18 691–18 699, 1996.
- Chuang, P. Y., Duvall, R. M., Bae, M. S., Jefferson, A., Shauer, J. J., Yang, H., Yu, J. Z., and Kim, J.: Observations of elemental carbon and absorption during ACE-Asia and implications for aerosol radiative properties and climate forcing, *J. Geophys. Res.*, 108, D23, 8634, doi:10.1029/2002JD003254, 2003.
- Claquin, T. M., Schulz, M., and Balkanski Y. J.: Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources, *J. Geophys. Res.*, 104, 22 243–22 256, 1999.
- Collaud Coen, M., Weingartner, E., Schaub, D., Hueglin, C., Corrigan, C., Schwikowski, M., and Baltensberger, U.: Saharan dust events at the Jungfraujoch: detection by wavelength dependence of the single scattering albedo and analysis of the events during the years 2001 and 2002, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 3, 5547–5594, 2003.
- SRef-ID: 1680-7375/acpd/2003-3-5547.**
- Colomb, A., Jacob, V., Debionne, J.-L., Aymoz, G., and Jaffrezo, J.-L.: VOC's evolution during a Saharan dust episode in an alpine valley in August 2000, *Fres. Environ. Bull.*, 11, 441–453, 2002.
- De Angelis, M. and Gaudichet, A.: Saharan dust deposition over Mont-Blanc (French Alps) during the last 30 years, *Tellus*, 43B, 61–75, 1991.
- Dentener, F. J., Carmichael, G. R., Zhang, Y., Lelieveld, J., and Crutzen, P. J.: Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, 101, 22 869–22 889, 1996.
- Dhandapani, B. and Oyama, S. T.: Gas phase ozone decomposition catalysts, *Appl. Catal. B-Environ.*, 11, 129–166, 1997.
- Echalar, F., Gaudichet, A., Cachier, H., and Artaxo, P.: Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning: characteristics trace elements and fluxes, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 3039–3042, 1995.
- Formenti, P., Andreae, M. O., Lange, L., Roberts, G., Cafmayer, J., Ratja, I., Maenhaut, W., Holben, B. N., Artaxo, P., and Lelieveld, J.: Saharan dust in Brazil and Suriname during the Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA)-Cooperative LBA Regional Experiment (CLAIRE) in March 1998, *J. Geophys. Res.*, 106, D14, 14 919–14 934, 2001.
- Formenti, P., Elber, W., Maenhaut, W., Haywood, J., and Andreae, M. O.: Chemical composition of mineral dust aerosol during the Saharan Dust Experiment (SHADE) airborne campaign in the Cape Verde region, September 2000, *J. Geophys. Res.*, 108, D18, 8576, doi:10.1029/2002JD002648, 2003.
- Galy-Lacaux, C., Carmichael, G. R., Song, C. H., Lacaux, J.-P., Al Ourabi, H., and Modi, A. I.: Heterogeneous processes involving Saharan dust inferred from measurements and model calculation, *J. Geophys. Res.*, 106, D12, 12 559–12 578, 2001.
- Goss, K. U.: Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on quartz sand, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2287–2294, 1992.
- Goss, K. U. and Eisenreich, S. J.: Adsorption of VOC's from the gas phase to different minerals a mineral mixture, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2135–2142, 1996.
- Goudie, A. S. and Middleton, N. J.: Saharan dust storm events: nature and consequences, *Earth Science Reviews*, 56, 179–204, 2001.
- Hanisch, F. and Crowley, J. N.: Heterogeneous reactivity of gaseous nitric acid on Al₂O₃, CaCO₃, and atmospheric dust samples: A Knudsen cell study, *J. Phys. Chem. A*, 3096–3106, 2001a.
- Hanisch, F. and Crowley, J. N.: The heterogeneous reactivity of gaseous nitric acid on authentic mineral dust samples, and on individual mineral and clay mineral components, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2474–2482, 2001b.
- Hanisch, F. and Crowley, J. N.: Ozone decomposition on Saharan dust: an experimental investigation, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 119–130, 2003a.
- SRef-ID: 1680-7324/acp/2003-3-119.**
- Hanisch, F. and Crowley, J. N.: Heterogeneous reactivity of NO and HNO₃ on mineral dust in the presence of ozone, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 883–887, 2003b.
- Hanke, M., Umann, B., Uecker, J., Arnold, F., and Bunz, H.: Atmospheric measurements of gas-phase HNO₃ and SO₂ using chemical ionization mass spectrometry during the MINATROC field campaign 2000 on Mont Cimone, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 417–436, 2003.
- SRef-ID: 1680-7324/acp/2003-3-417.**
- Huebert, B. J., Bates, T., Russell, P. B., Shi, G., Kim, Y. J., Kawamura, K., Carmichael, G., and Nakajima, T.: An overview of ACE-Asia: strategies for quantifying the relationships between Asian aerosol and their climatic impacts, *J. Geophys. Res.*, 108, (D23), 8633, doi:10.1029/2003JD003550, 2003.
- Jaffrezo, J.-L., Calas, N., and Boucher, M.: Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmos. Environ.*, 32, 2705–2708, 1998.
- Jordan, C. E., Dibb, J. E., Anderson, B. E., and Fuelberg, H. E.: Uptake of nitrate and sulfate on dust aerosol during TRACE-P, *J. Geophys. Res.*, 108, D21, 8817, doi:10.1029/2002JD003101, 2003.
- Kawamura, K., Kasukabe, H., and Barrie, L. A.: Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: one year of observations, *Atmos. Environ.*, 30, 1709–1722, 1996.
- Kirchner, U., Borensen, C., Scheer, V., and Vogt, R.: An FTIR study of soot and mineral dust model compounds and selected reac-

- tions with nitrogen oxides, Proceedings of EUROTRAC Symposium '98: Transport and Chemical Transformation in the Troposphere, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 23–27 March 1998, 666–670, 1999.
- Li, P., Perreault, K. A., Covington, E., Song, C. H., Carmichael, G. R., and Grassian, V. H.: Heterogeneous reactions of volatile organic compounds on oxide particles of the most abundant crustal elements: Surface reactions of acetaldehyde, acetone, and propionaldehyde on SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , and CaO , *J. Geophys. Res.*, 106, D6, 5517–5529, 2001.
- Liao, H., Adams, P. J., Chung, S. H., Seinfeld, J. H., Mickley, L. J., and Jacob, D. J.: Interactions between tropospheric chemistry and aerosols in a unified general circulation model, *J. Geophys. Res.*, 108, 4001, doi:10.1029/2001JD1260, 2003.
- Limbeck, A., Puxbaum, H., Otter, L., and Scholes, M. C.: Semivolatile behavior of dicarboxylic acids and other polar organic species at a rural background site (Nylsvley, RSA), *Atmos. Environ.*, 35, 1853–1862, 2000.
- Loÿe-Pilot, M. D., Martin, M., and Morelli, J.: Influence of Saharan dust on the acidity and atmospheric input to the Mediterranean, *Nature*, 321, 427–428, 1986.
- Mori, I., Nishikawa, M., Tanimura, T., and Quan, H.: Change in size distribution and chemical composition of Kosa (Asian dust) aerosol during long range transport, *Atmos. Environ.*, 37, 4253–4263, 2003.
- Ouerdeni, A., Limvorapituk, Q., Bes, R., and Mora, J. C.: Ozone decomposition on glass and silica, *Ozone-Sci. Eng.*, 18, 385–416, 1996.
- Prospero, J. M. and Savoie, D. L.: Effect of continental sources on nitrate concentrations over the Pacific Ocean, *Nature*, 339, 687–689, 1989.
- Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Mangoni, M., Virkkula, A., Raes, F., Maring, H., Prospero, J. M., Swietlicki, E., Berg, O. H., Hillamo, R., and Mäkelä, T.: Chemical mass closure and assessment of the origin of the submicron aerosol in the marine boundary layer and the free troposphere at Tenerife during ACE-2, *Tellus*, 52B, 141–168, 2000.
- Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Dell'Acqua, A., Raes, F., Matta, E., Decesari, S., Facchini, M. C., and Fuzzi, S.: Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Mont Cimone (I) during MINATROC, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 4097–4127, 2003.
- Ricard, V.: Aérosols dans l'Arctique Européen: sources, transformations et propriétés optiques, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 345pp, 2001.
- Ricard, V., Jaffrezo, J.-L., Kerminen, V.-M., Hillamo, R. E., Sillanpää, M., Ruellan, S., Liousse, C., and Cachier, H.: Two years of continuous aerosol measurements in northern Finland, *J. Geophys. Res.*, 107(D11), 4129, doi:10.1029/2001JD000952, 2002.
- Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., and Kakaliagou, O.: Saharan dust contribution to PM_{10} and TSP levels in Southern and Eastern Spain, *Atmos. Environ.*, 35, 2433–2447, 2001.
- Ryall, D. B., Derwent, R. G., Manning, A. J., Redington, A. L., Corden, J., Millington, W., Simmonds, P. G., O'Doherty, S., Carlaw, N., and Fuller, G. W.: The origin of high particulate concentrations over the United Kingdom, March 2000, *Atmos. Environ.*, 36, 1363–1378, 2002.
- Savoie, D., Prospero, J. M., and Saltzman, E. S.: Non-sea-salt sulfate and nitrate in trade wind aerosols at Barbados: evidence for long range transport, *J. Geophys. Res.*, 94, 5069–5080, 1989.
- Saxena, P. and Hildemann, L.: Water-soluble organic in atmospheric particles: A critical review of the literature and application to thermodynamics to identify candidate compounds, *J. Atmos. Chem.*, 24, 57–109, 1996.
- Schurath, U. and Naumann, K.-H.: Chemical mechanism development: Final Report, ISS EUROTRAC-2 GSF, München, Germany, 2003.
- Schwikowski, M., Seibert, P., Baltensberger, U., and Gaggeler, H. W.: A study of an outstanding Saharan dust event at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland, *Atmos. Environ.*, 29, 1829–1842, 1995.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley Interscience, New York, 1326, 1998.
- Sellegrì, K., Laj, P., Peron, F., Dupuy, R., Legrand, M., Preunkert, S., Putaud, J. P., Cachier, H., and Ghermandi, G.: Mass balance of free tropospheric aerosol at the Puy de Dôme (France) in winter, *J. Geophys. Res.*, 109, (D11), 4333, doi:10.1029/2002JD002747, 2003.
- Song, C. H. and Carmichael, G. R.: Gas-Particle partitioning of nitric acid modulated by alkaline aerosol, *J. Atmos. Chem.*, 40, 1–22, 2001.
- Swap, R., Ulanski, S., Cobbett, M., and Garstang, M.: Temporal and spatial characteristics of Saharan dust outbreaks, *J. Geophys. Res.*, 101, 4205–4220, 1996.
- Talbot, R. W., Harriss, R. C., Browell, E. V., Gregory, G. L., Sebach, D. I., and Beck, S. M.: Distribution and geochemistry of aerosols in the Tropical North Atlantic troposphere: relationship to Saharan dust, *J. Geophys. Res.*, 91, D4, 5173–5182, 1986.
- Ullerstam, M., Vogt, R., Langer, S., and Ljungstroem, E.: The kinetics and mechanism of SO_2 oxidation by O_3 on mineral dust, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, (19), 4694–4699, 2002.
- Usher, C. R., Michel, A. E., and Grassian, V. H.: Reactions on mineral dust, *Chem. Rev.*, 103, 4883–4939, 2003.
- Zhang, D. and Iwasaka, Y.: Chlorine deposition on dust particles in marine atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3613–3616, 2001.
- Zhuang, H., Chan, C. K., Fang, M., and Wexler, A.: Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles, *Atmos. Environ.*, 33, 4223–4233, 1999.